

Diss. chem.

20/18

Beiträge zur Kenntnis
der
Trimethylen-, Pyrazolin- und Pyrazolderivate.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen philosophischen Fakultät
der kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

August Papendieck
aus Bremen.



M Ü N C H E N

Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub
1892.

Beitrag zur Kenntnis

der

Trimethyl-, Pyrazol- und Pyrazolbivalente

Inaugural-Dissertation

von

Erlaubung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der k. k. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

angeordnet von

Ludwig Fiedler

in München



MÜNCHEN

und der k. k. Universität Halle-Wittenberg von E. Fiedler

1892

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. Eduard Buchner, auf dessen Veranlassung und unter dessen lebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit entstand, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. Ritter A. v. Baeyer, sowie Herrn Professor Dr. P. Groth für die gütige Vermittlung der Ausführung der Kristallmessungen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Minister
Dr. Robert Koch, an dessen Verehrung und unter
dessen hervorragender Leitung die vorliegende Arbeit entstand,
meinen hochachtungsvollen besten persönlichen Grüßen zu
Dr. Robert A. v. Bary, sowie Herrn Professor Dr. P. G. G.
für die gütige Vermittlung der Veröffentlichung der Arbeit
ausgesprochen verbindlichen Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die nachfolgenden Blätter enthalten zunächst einige Untersuchungen über die beiden 1.2 Trimethyldicarbonsäuren. Der zweite Teil handelt sodann von der Einwirkung des Diazoessigesters auf ungesättigte Säureester, während einige Studien über die Reaktionen des Diazoessigesters mit halogensubstituierten Fettsäureestern den dritten Abschnitt dieser Arbeit bilden.

Die Existenz von Trimethylen-carbonsäuren war früher lange Zeit angezweifelt worden. Wohl war eine Reihe von Körpern dieser Gruppe dargestellt. Aber im Gegensatz zu der Annahme von Perkin jun., dass das Trimethylen, dieser einfachste ringförmige Kohlenwasserstoff, als der zugehörige Kern anzusehen sei, betrachtete eine Anzahl von Fachgenossen diese Substanz als ungesättigte Verbindungen. Eine solche Constitution ist aber unvereinbar mit den Ergebnissen neuerer Untersuchungen von E. Buchner. Namentlich die Beständigkeit der Substanzen gegen Permanganat, dann die verhältnissmässig grosse Widerstandsfähigkeit gegen Reduktionsmittel, wie Anlagerungsversuchen gegenüber zwingt dringend zu der Annahme, dass ein ringförmig geschlossener Kern, nicht eine offene ungesättigte Kette die Trägerin dieser Eigenschaften ist.

Buchner¹⁾ war namentlich durch Stickstoffabspaltung aus verschiedenen Pyrazolincarbonsäuren zu Carbonsäuren des

1) Dissert. 1888 S. 17. Ber. XXIII 702. Habil.-Schft. 1891 S. 86 ff.

Trimethylens gelangt und hatte auf diesem Wege auch eine zweite 1.2 Trimethylendicarbonsäure gewonnen und es wahrscheinlich gemacht, dass in ihr die fumaroide Form der schon länger bekannten cis 1.2 Dicarbonsäure vorliege.

Auf seine Veranlassung habe ich es unternommen, in den folgenden Zeilen die Kenntniss dieser beiden Säuren zu erweitern und die zwischen ihnen obwaltenden Unterschiede klarzustellen.

Vor allem vermochte ich durch Ueberführung beider Säuren in einander den Beweis zu erbringen, dass in ihnen stereoisomere Formen vorliegen. Die Buchner'sche Säure ist ferner nicht im Stande ein Anhydrit zu bilden, ebenso wenig liefert sie mit Resorcin geschmolzen ein Fluorescän, endlich ist sie in Wasser etwa acht mal schwerer löslich als ihre Isomere. Nach diesen Ergebnissen darf man es daher als nachgewiesen ansehen, dass dieselbe die fumaroide oder trans-Form darstellt.

Im Anschluss an diese Untersuchungen wurde sodann die Reaktion des Diazoessigesters mit den Estern ungesättigter Säuren weiter verfolgt und zunächst bei dem Pyrazolin 3.5 dicarbonsäureester (aus Acrylsäure- und Diazoessigester), der schon von Buchner¹⁾ näher studiert ist, das wirkliche Vorhandensein des stickstoffhaltigen Ringes durch Gewinnung des freien Pyrazols erwiesen, wie auch das Verhalten der zugehörigen Säure gegen Oxydationsmittel einer Prüfung unterworfen.

Ferner liess ich die Diazoverbindung auf Benzalacetessigester einwirken und gelangte so zu einem schönkristallisierenden Additionsprodukt, dem Phenylacetylpyrazolindicarbonsäureester, dessen Bildung schon von Buchner²⁾ beobachtet war. Mit Phenylhydrazin liefert dieser Körper ein Hydrazon,

1) Ber. XXIII 701. Habil.-Schrift. 1891 S. 39.

2) Habil.-Schrift. 1891 S. 77.

das je nach dem Lösungsmittel in zwei dimorphen Formen erhalten wird, die sich nur durch den Schmelzpunkt unterscheiden, in ihrem chemischen Verhalten aber vollständig gleich sind. Beim Verseifen des Esters gewinnt man unter Abspaltung der Acetylgruppe eine Phenylpyrazolindicarbonsäure, welche sich als isomer mit der aus dem Zimmt-diazo-essigesteradditionsprodukt gewonnenen herausstellte.

Im dritten Abschnitt sind endlich einige Studien über die Einwirkung des so äusserst reaktionsfähigen Diazoessigesters auf Ester di- und monohalogensubstituierter Fettsäuren enthalten. Es wurde zuerst der α . β Dibrompropionsäureester mit jenem zusammengebracht, wodurch sich unter Bromwasserstoffabspaltung ein Pyrazolderivat bildete, während als Repräsentant der monohalogensubstituierten Fettsäureester der β -Jodpropionsäureester angewandt wurde und zu einem Pyrazolindicarbonsäureester führte.

Beim Studium dieser Körper trat aufs neue der grosse Unterschied in der Beständigkeit der Pyrazol- und Pyrazolincarbonsäureester hervor. Die Silberverbindungen, in denen das Imidwasserstoffatom durch Silber ersetzt ist, sind bei den ersteren sehr beständig, bei den Pyrazolinabkömmlingen tritt schon bei gelindem Erwärmen Bräunung und Zersetzung ein.

Ferner zeigte es sich, dass der Pyrazolring in den Dicarbonsäuren seine basische Natur durch die Anwesenheit der Carboxyle völlig eingebüsst hat, da es auf keine Weise möglich war, ein salzsaures Salz derselben zu erhalten.

I. Teil.

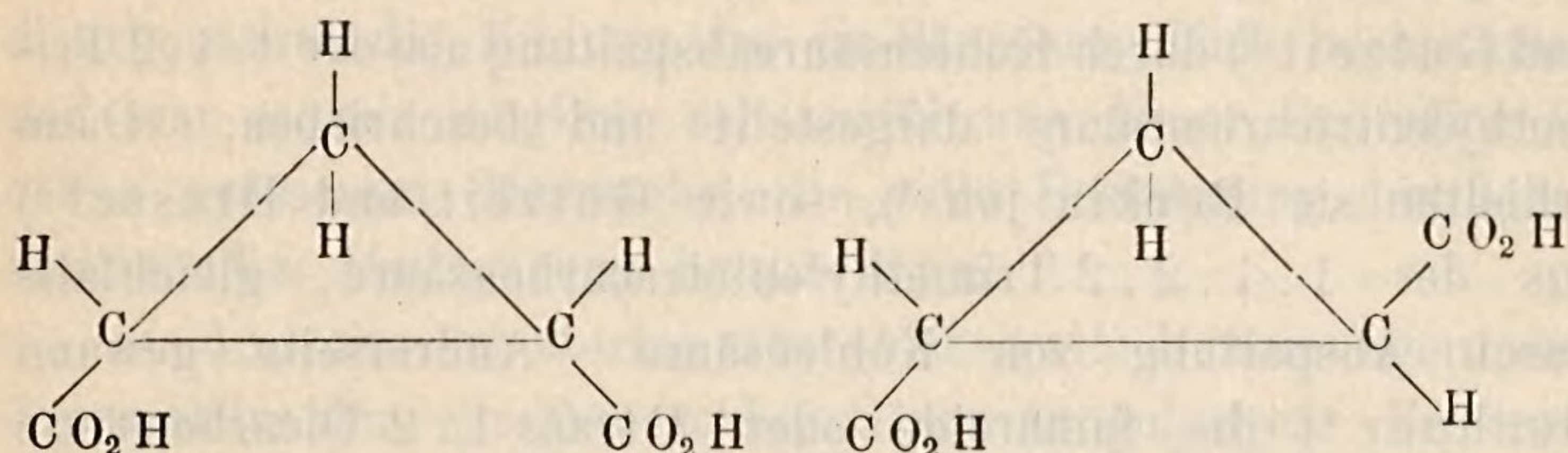
I cis und *I* trans 1.2 Trimethylen dicarbonsäure.

a. Theoretisches.

Die geometrischen Isomerien vollständig hydrierter Ring-systeme sind zuerst von A. von Baeyer¹⁾ in seinen Arbeiten über die Constitution des Benzols in grundlegender Weise klar-gestellt worden. So wies er das Vorhandensein je zweier Hexahydrophthalsäuren, einer cis- oder malëinoiden, einer trans- oder fumaroiden Form nach. Die Erstere ist die leichter lösliche, besitzt den niedrigeren Schmelzpunkt, ihre Salze lösen sich leichter, sie bildet leicht ein beständiges Anhydrid (die cis-Hexahydroterephthalsäure vermag kein inneres Anhydrid zu geben wegen der weiten Entfernung der Carboxyle), kurz sie verhält sich der trans-Form gegenüber wie die Malëinsäure zur Fumarsäure. Wie nun bei dem von sechs Kohlenstoff-atomen gebildeten hydrierten Benzolring, so war auch beim Trimethylenring dieselbe Art der Isomerie zu erwarten, und gelang es hier, wie schon erwähnt, Buchner²⁾, eine zweite 1.2 Trimethylen dicarbonsäure aufzufinden, bei deren Untersuchung es wahrscheinlich wurde, dass sie die fumaroide Form der schon seit längerer Zeit bekannten 1.2 Dicarbonsäure repräsentiere. Es zeigte sich im Verhalten der cis-Säure völlige Uebereinstimmung mit dem der Malëinsäure, resp. der cis-Hexahydrophthalsäuren, die trans-Säure erwies sich als Analogon der Fumarsäure und fumaroiden hydrierten Phthalsäuren, entsprechend den Formelbildern:

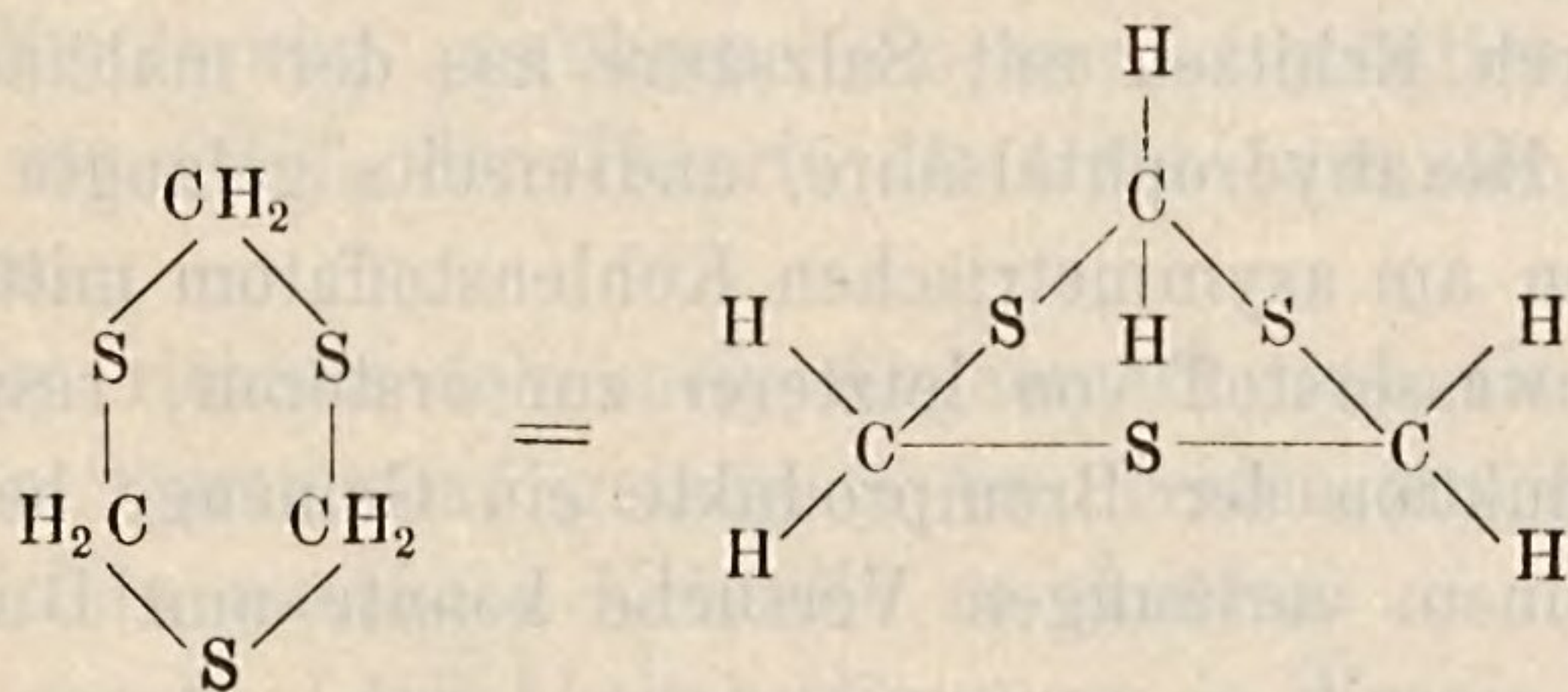
1) Ann. 245, 103, 251, 157, 256, 1, 258, 1, 258, 145, 266, 169.

2) Dissert. 1888, 17. Ber. XXIII, 701. Habil.-Schrift 1891, S. 86 ff.



Die gleichen Isomerien zeigten sich weiter bei den verschiedenen Polycarbonsäuren des Trimethylens, der *Γ* cis 1.2.3 und *Γ* trans 1.2.3 Tricarbonsäure, der *Γ* cis 1.2.3, trans 1 und *Γ* cis 1.2, trans 1.3 Tetracarbonsäure.

Endlich sind vor einiger Zeit von Baumann und Fromm¹⁾ analoge Ergebnisse gewonnen. Beim Studium der Derivate des Trithiomethylens, den Trithioaldehyden, stiessen diese Forscher auf Isomerien, die sich auch nur auf stereochemischem Wege erklären lassen. Und zwar beruhen dieselben auf der verschiedenen Anlagerung der am Kohlenstoff sitzenden Substituenten, während der Schwefel ohne Einfluss darauf ist. Auf Grund der Ergebnisse ihrer Forschung fassen daher die genannten Autoren diese Körper als Abkömmlinge des Trimethylens auf, bei denen zwischen je zwei Kohlenstoffatome ein Schwefelatom eingeschoben ist:



Kehren wir zurück zu den beiden Trimethylandicarbonsäuren.

Die *Γ* cis 1.2 Dicarbonsäure wurde zuerst von Conrad

1) Ber. XXIV, 1423 ff.

und Gutzeit¹⁾ durch Kohlensäureabspaltung aus der 1.1.2 Trimethylentricarbonsäure dargestellt und beschrieben. Dann erhielten sie Perkin jun.²⁾, sowie Gutzeit und Dressel³⁾ aus der 1.1.2.2 Trimethylentetracarbonsäure, gleichfalls durch Abspaltung von Kohlensäure. Andererseits gewann Buchner⁴⁾ die fumaroide oder Γ trans 1.2 Dicarbonsäure in Form ihres Esters durch Erhitzen des 3.5 Pyrazolindicarbonsäureesters, im Gemenge mit dem gleichzeitig entstehenden $\Gamma\alpha$ Glutakonsäureester. Von ihrem Entdecker wurde sie in ihren hauptsächlichsten Eigenschaften charakterisirt und vor allem als Trimethylenderivat und als Isomeres der cis-Säure erkannt.

Dass wirklich die Säure die fumaroide oder trans-Form vorstellte, ergab sich aus dem Unvermögen, ein Anhydrid zu liefern. Erhitzen auf hohe Temperatur lässt sie unverändert, Destillation des Silbersalzes giebt dagegen das Anhydrid der cis-Säure, Acetylchlorid bleibt ohne Einwirkung, und auch von mir angestellte Versuche, mittels des Chlorids und Natriumsalzes zum Ziele zu gelangen, blieben erfolglos.

Lagen in den beiden Säuren die stereoisomeren Formen vor, so musste es auch möglich sein, durch entsprechende Einwirkung die eine in die andere überzuführen. v. Baeyer⁵⁾ erhielt durch Erhitzen mit Salzsäure aus der maläinoiden die fumaroide Hexahydrophthalsäure, andererseits gelangte er durch Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom mittels Brom oder Bromwasserstoff von letzterer zur ersteren, resp. erhielt er bei Reduktion der Bromprodukte ein Gemenge beider.

Bei einem vorläufigen Versuche konnte nun Buchner⁶⁾

1) Ber. XVII, 1186.

2) Ber. XIX, 1056.

3) Ann. 256, 198.

4) l. c.

5) Ann. 245, 134.

6) Habil.-Schrift 1891, S. 103.

bei Destillation des Silbersalzes der trans 1.2 Trimethylen-dicarbonsäure die Bildung des cis-Säureanhydrids beobachten, und war es mir möglich bei Ausführung dieser Operation in etwas grösserem Massstabe, die volle Bestätigung der dabei eintretenden Umlagerung beizubringen.

Andrerseits scheiterten aber bisher alle Bemühungen, von der maläinoiden zur fumaroiden Säure zu gelangen. Erhitzen mit Salzsäure auf 180—190° lieferte die unveränderte Säure, bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein.¹⁾ Destillation für sich führte zum Anhydrid. Dieses ist bei höherer Temperatur äusserst beständig, und kam es daher vor allem darauf an, die Bildung desselben zu verhindern und die Säure als solche in Reaktion zu bringen, um so zu der bei hohen Temperaturgraden widerstandsfähigeren trans-Säure zu gelangen. Hier schien nun die Kalischmelze ein Mittel an die Hand zu geben. Liebermann²⁾ hatte auf diesem Wege die β - in die δ -Truxillsäure umlagern können, Körper, die wahrscheinlich Tetramethylenderivate darstellen und sonach unseren Säuren analog sind. Entsprechend ausgeführte Versuche hatten den gewünschten Erfolg. Es bildete sich bei der Operation das Kalisalz, oder noch besser wurde dasselbe von vornherein angewandt. Die Wasserabspaltung konnte nicht erfolgen und die Carboxyle leichter die zur Bildung der trans-Form notwendige Wanderung ausführen. So war es möglich, in einer Ausbeute von 80 % der Theorie die trans- aus der cis-Säure zu erhalten.

Weiter richtete ich mein Augenmerk auf die Kristallformen der Säuren, und gelang es von beiden aus geeigneten Lösungsmitteln messbare Kristalle zu erzielen.

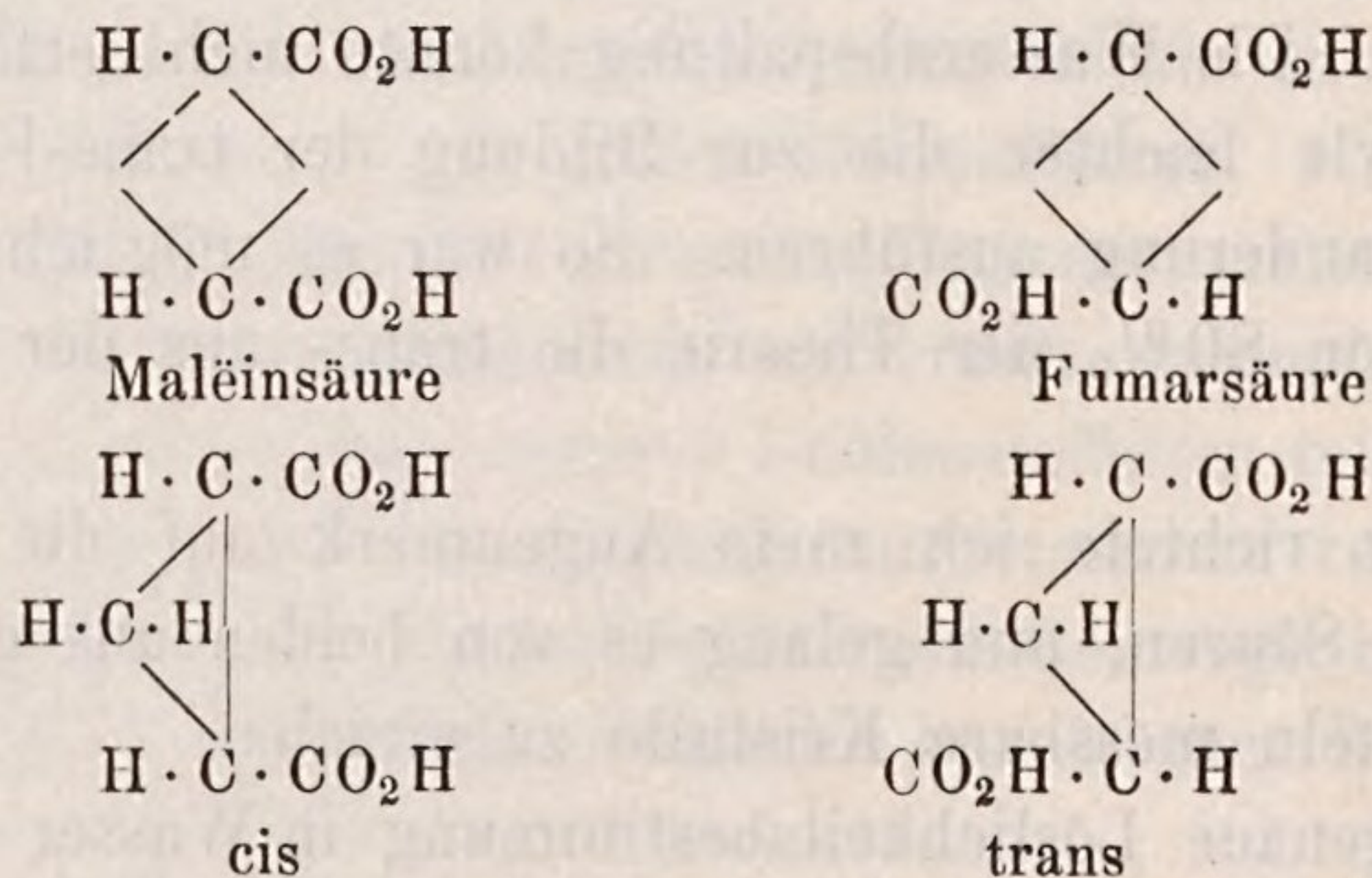
Eine genaue Löslichkeitsbestimmung in Wasser für beide Formen bestätigte auch wieder die Regel, dass die maläinoide

1) Buchner, Habil.-Schrift 1891, S. 100.

2) Ber. XXII, 2250.

stets die bei weitem leichter lösliche ist. Ferner ergab eine Wiederholung der schon von Perkin jun.¹⁾ und Dressel²⁾ mit der cis-Säure ausgeführten Fluorescänreaktion, die ich auch auf die trans-Säure ausdehnte, den prägnanten Unterschied zwischen beiden Körpern. Die cis-Säure, deren Carboxyle sich beide auf einer Seite der Ringebene befinden, liefert mit Resorcin eine in alkalischer Lösng schön grün fluorescierende Schmelze, die trans-Säure zeigt bei gleicher Behandlung keine Spur von Fluorescenz.

Endlich wurden beide Körper auch in ihrem Verhalten gegen Mikroorganismen geprüft, da Erfahrungen, die E. Buchner³⁾ vor kurzem an der Maläinsäure und Fumarsäure in Bezug auf Nährfähigkeit für *Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger* gemacht (die Fumarsäure erwies sich als leicht assimilierbar, auf Lösungen der Maläinsäure trat so gut wie keine Vegetation ein), den Gedanken nahe legten, dass auch die beiden Trimethylenedicarbonsäuren ähnliche Unterschiede zeigen würden. Denn in ihrer Constitution stehen sie den beiden ersteren sehr nahe. Hier liegt ein Ring aus drei Kohlenstoffatomen vor, dort gewissermassen aus zweien, die Carboxyle sind gleich gruppiert:



1.2 Trimethylenedicarbonsäure.

1) Ber. XIX, 1057.

2) Ann. 256, 198.

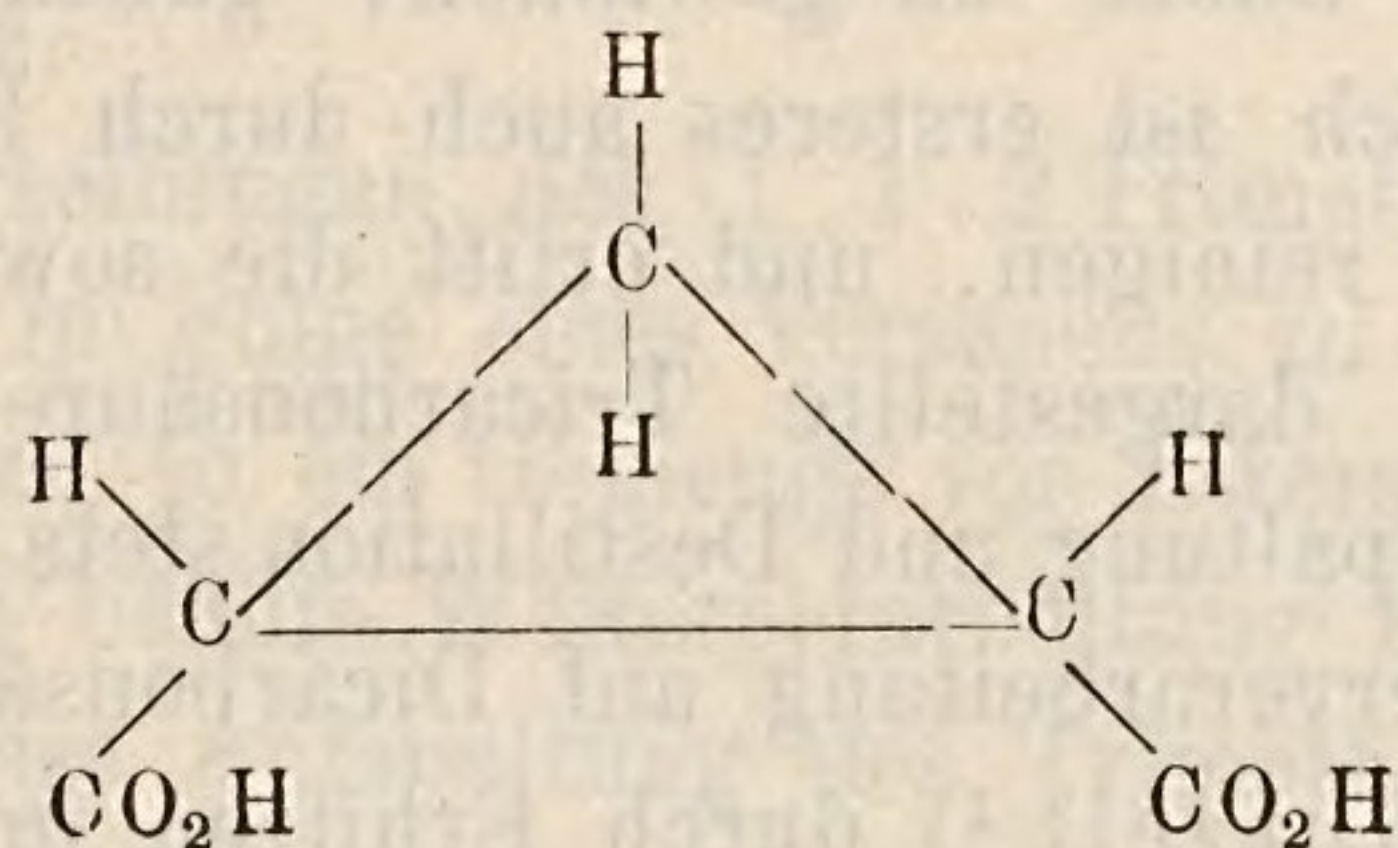
3) Ber. XXV, 1161.

Auch durfte man vielleicht hoffen, auf diesem Wege eine Spaltung der trans-Säure zu erzielen. Dieselbe enthält wie die fumaroide Hexahydrophthalsäure¹⁾ zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und muss sonach in zwei optisch entgegengesetzt aktive Formen spaltbar sein.

Gegenüber *Penicillium glaucum* erwiesen sich beide Säuren als nicht geeignete Nährmedien. Auf beiden trat keine Vegetation ein. *Aspergillus niger* wirkt etwas energischer, ohne jedoch einen Unterschied im Verhalten der zwei Säuren bemerken zu lassen. Spaltpilze vermögen nicht zu wachsen.

b. Experimentelles.

1) *cis* 1.2 Trimethylendicarbonsäure.



Den Ausgangspunkt zur Darstellung dieser Säure bildete nach Conrad und Gutzeit²⁾ der 1.1.2 Trimethylentricarbonsäuremethylester, gewonnen aus $\alpha.\beta$ Bibrompropionsäuremethylester und Natriummalonester. Das aus diesen Componenten erhaltene Produkt wurde durch Fraktionieren im Vacuum gereinigt (Siedepunkt 152—160° bei 20—25 mm Druck) und bildete ein farbloses dickflüssiges Oel. Aus 296,4 gr Malonester wurden 321,2 gr Tricarbonsäuremethylester erhalten.

Zur Gewinnung der Säure wurde der Ester durch 1 $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit Natronlauge verseift, die alkalische

1) v. Baeyer, Ann. 245, 129.

2) Ber. XVII, 1186.

Lösung mit Schwefelsäure (1:1) genau neutralisiert, eingeeengt, nach dem Erkalten der Rest der berechneten Menge Schwefelsäure zugesetzt und nun einen Tag stehengelassen, so dass sich grosse Mengen Natriumsulfat kristallinisch ausschieden. Diese wurden samt der Lauge in den Schütteltrichter gebracht und kräftig ausgeäthert. Verseifungspartien auf diese Weise behandelt gaben das beste Resultat, über 90% der Theorie an Säure, während durch 40 faches Ausäthern der Lauge für sich, sowie Ausziehen mit siedendem Aether stets geringere Ausbeuten erzielt wurden, da bei der grossen Wasserlöslichkeit die Säure nur schwer in Aether übergeht. Das Verfahren bewährte sich auch in den verschiedenen, weiter unten angeführten Fällen.

Versuche, durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff die Säure zu gewinnen, gaben zwar ganz gute Ausbeuten; doch ist ersteres auch durch langes Auswaschen nur schwer zu reinigen, und erlitt die sowohl mit Bleinitrat wie Bleiacetat dargestellte Tricarbonsäure bei nachheriger Kohlensäureabspaltung und Destillation stets völlige Zersetzung.

Die Weiterverarbeitung auf Dicarbonsäure geschah nach Conrad und Gutzeit¹⁾ durch Erhitzen in Kohlensäureatmosphäre auf 180—190°, einige Male ansteigend auf 210°, während 1½ Stunden. Der beim Erkalten meist kristallisierte Rückstand giebt beim Fraktionieren bei 15 mm Druck bis 190° fast reines Dicarbonsäureanhydrid, bis 230° Gemenge von diesem mit Säure. Aus 85,6 gr Tricarbonsäure wurden 33,5 gr Dicarbonsäureanhydrid (I. Fraktion), 15,3 gr II. Fraktionen erhalten.

Das Anhydrid schiesst aus Aether in den charakteristischen flachen Prismen an und besitzt den Schmelzpunkt 50—60° in Uebereinstimmung mit den betreffenden Angaben.

1) Ber. XVII, 1187.

Conrad und Gutzeit¹⁾ hatten die Säure aus dem Anhydrid durch Erhitzen mit Wasser auf 140° gewonnen.

Ich löste das rohe Anhydrid in etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge und ebenso viel Wasser und kochte $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler. Die Lösung erwärmt sich beim Eintragen des Anhydrids in die Lauge ziemlich stark; dabei tritt Rotfärbung auf, die bei grösseren Mengen sehr intensiv wird und erst beim Kochen in ein blasses Gelb übergeht. Eine Probe des Anhydrids in reiner Natronlauge gelöst zeigte dieselbe Erscheinung, während sie beim umkristallisierten Produkt nicht beobachtet wurde. Der alkalischen Lösung wird die Säure nach dem Ansäuern durch Aether entzogen und nach Verdampfen des Extraktionsmittels in zu Warzen gruppierten Nadelchen erhalten. Ausbeute: aus 31.4 gr I. und 15.3 gr II. Fraktion 23 gr.

Bei zwei Verseifungen des 1.1.2 Trimethylentricarbonsäureesters wurde in Folge eines Versehens zu wenig Natronlauge genommen und so ein Gemenge von Estersäure und Säure erhalten. Als dies behufs Weiterverarbeitung für sich erhitzt wurde, trat teilweise Aufspaltung des Trimethylenringes ein; denn neben der cis-Säure konnte eine ölige nicht kristallisierende Säure isoliert werden, die Permanganat momentan entfärbte. Reduktion mit Natriumamalgam führte zu einer kristallisierenden Säure vom Schmelzpunkt 120—121°, die Permanganat nicht entfärbte. Die Natur derselben ist nicht aufgeklärt, denn Glutarsäure oder eine Isomere, die sich erwarten liessen, zeigen grosse Differenzen von dem gefundenen Schmelzpunkt.

Die cis 1.2 Trimethylendicarbonsäure schmilzt, wie auch die andern Autoren angeben, bei 139° und entfärbt alkalische Permanganatlösung nicht. Ein gutes Reinigungsmittel ist das Ausfällen der aetherischen Lösung mit Ligroin, wodurch sie in schön weissen prismatischen Nadeln erhalten wird. Löst

1) C. c.

man die Säure in der gleichen Menge Wasser (sie ist darin ausserordentlich leicht löslich), so scheiden sich beim Stehen über Schwefelsäure nach circa 3 Wochen prächtige klare Prismen ab.!

Herr Prof. Dr. Groth hatte die Güte, die Messungen derselben durch Herrn Ernst Schmidt im hiesigen mineralogischen Institut ausführen zu lassen und teilt letzterer darüber Folgendes mit:

„Monosymmetrische Kristalle:

$$a : b : c = 0.9435 : 1 : 0.4950 ; \beta = 65^{\circ} 56'$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{ 001 \}$$

$$a = \{ 100 \}$$

$$p = \{ 110 \}$$

$$o = \{ \bar{1}11 \}$$

Winkeltabelle.	Gem.	Ber.
$a : c = (100) : (001)$	$65^{\circ}56'^*$	
$p : p = (110) : (\bar{1}10)$	$81^{\circ}30'^*$	
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$51^{\circ}14'$	$52^{\circ}18'$
$o : p = (\bar{1}11) : (110)$	$78^{\circ}43'$	$78^{\circ}37'$
$o : p = (\bar{1}11) : (110)$	$111^{\circ}58'^*$	

Die verhältnismässig schlechte Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten ist aus der mangelhaften Beschaffenheit der Kristalle zu erklären. Die Flächen gaben stets matte Reflexe in Folge von Aetzung und Krümmungen. Die Hemipyramide wurde nur an einem einzigen Kristalle messbar beobachtet und ergab deshalb nur verhältnismässig unzuverlässige Messungen.

Die Kristalle erschienen hemimorph nach der C-Axe, da am oberen Ende die Hemipyramide, am unteren die Basis allein ausgebildet erschien. Da jedoch eine sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (001) zu beobachten war und die als Basis

gemessene Fläche glänzender als die andern erschien, so ist es wahrscheinlich, dass die Kristalle nur durch Abbrechen nach der Basis dieses hemimorphe Ansehen gewannen.

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach (001) und (010).

Optische Axenebene parallel (010); durch (100) beide Axen sichtbar.“

Löslichkeitsbestimmung.

Das Resultat einer zunächst ausgeführten Bestimmung durch Verdampfen einer bis zur Kristallisation gesättigten wässerigen Lösung und Wägen des Rückstandes ist folgendes:

100 Tl. H_2O lösen bei 13.2° 118.6 Tl. $C_5H_6O_4$

1 Tl. $C_5H_6O_4$ löst sich bei 13.2° in 0.84 Tl. H_2O .

Dieselbe ist jedoch nicht ganz zuverlässig, da beim Trocknen des Rückstandes auf dem Wasserbade keine völlige Gewichtsconstanz erzielt wurde. Deshalb wurden weiter zwei Bestimmungen vorgenommen durch Titration der bis zur Kristallisation gesättigten und gewogenen Lösungen mit $\frac{1}{10}$ normal Kalilauge.

Die Lösungen wurden auf 100 ccm verdünnt, je 10 ccm zur Titration genommen.

1 ccm KOH = 0.006436 $C_5H_6O_4$.

I. Je 10 ccm Lösung erfordern 20.9739 ccm KOH (Durchschnitt
 „ 100 „ „ „ 209.739 „ KOH ^{aus 4 Bestim-}
 = 1.3499 gr $C_5H_6O_4$.

1.2211 gr H_2O lösen bei 20° 1.3499 gr $C_5H_6O_4$

100 Tl. H_2O „ „ 20° 110.6 Tl. $C_5H_6O_4$

1 „ $C_5H_6O_4$ löst sich bei 20° in 0.904 Tl. H_2O .

II. Je 10 ccm Lösung erfordern 13.599 ccm KOH (Durchschnitt
 100 „ „ „ 135.99 „ KOH ^{aus 3 Bestim-}
 = 0.8752 gr $C_5H_6O_4$.

0.7623 gr H_2O lösen bei 21.2° 0.8752 gr $C_5H_6O_4$

100 Tl. H_2O „ „ 21.2° 114.8 Tl. $C_5H_6O_4$

1 „ $C_5H_6O_4$ löst sich bei 21.2° in 0.87 Tl. H_2O .

Fluorescëinreaktion.

Dieselbe war bei der cis-Säure sowohl von Perkin jun.¹⁾ wie von Dressel²⁾ beobachtet worden. Perkin hatte die Säure mit Resorcin und Schwefelsäure erhitzt und so die Reaktion erhalten. Ich verfuhr folgendermassen:

Ein Teil Säure wurde mit der doppelten Menge Resorcin (ohne Schwefelsäure) eine halbe Stunde im Oelbad auf 150° erhitzt. Die rückständige braunrote Schmelze löst sich in Wasser mit gelber Farbe und gibt mit Ammoniak, weniger mit Natronlauge eine gelbrote Lösung mit starker grüner Fluorescenz.

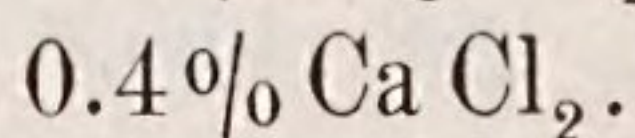
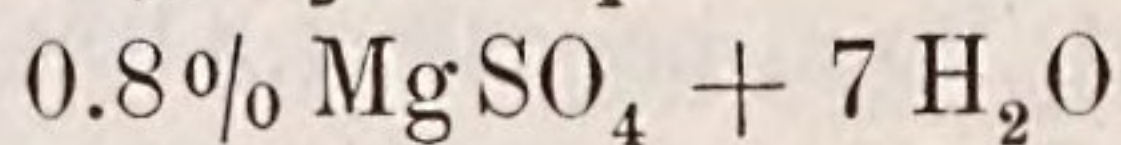
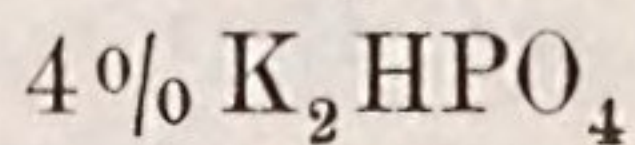
Bei der trans-Säure tritt, wie unten gezeigt wird, die Reaktion nicht ein.

Verhalten gegen Mikroorganismen.

Die in dieser Beziehung angestellten Versuche seien hier gleich für beide Säuren besprochen. Es wurden zwei Versuchsreihen angeordnet, in der ersten die sauren, in der zweiten die neutralen Ammonsalze angewandt. Die Lösungen wurden nach Zugabe der Nährsalzlösung an drei Tagen nacheinander im strömenden Wasserdampf sterilisiert. Die Kölbchen mit *Penicillium glaucum* blieben bei gewöhnlicher Temperatur, die mit *Aspergillus niger* im Thermostaten bei 37° stehen.

I. Reihe.

Auf je 10 ccm Lösung 1 ccm Nährsalzlösung, enthaltend:



Säure	Gehalt an Säure	angewandt als	Versuchsdauer	Myceipilz	Wachstum
cis-Säure	0.20/o	Saur. Ammonsalz	132Tg.	<i>Penicillium glaucum</i>	minimal
trans-Säure	0.20/o	„	„	„	„
cis-Säure	0.20/o	„	„	<i>Aspergillus niger</i>	spärlich
trans-Säure	0.20/o	„	„	„	„

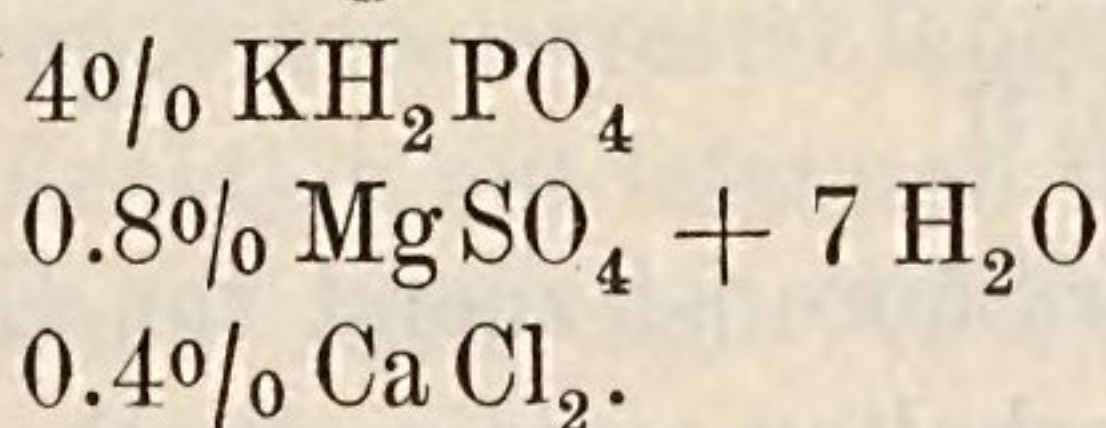
1) Ber. XIX 1057.

2) Ann. 256.198.

II. Reihe.

In dieser wurden zum Vergleiche auch Versuche mit der 1.1 Trimethylen-dicarbonsäure und der Glutakonsäure, der ungesättigten Isomeren der drei Trimethylen-dicarbonsäuren angesetzt.

Auf je 10 ccm Lösung 1 ccm Nährsalzlösung, enthaltend:



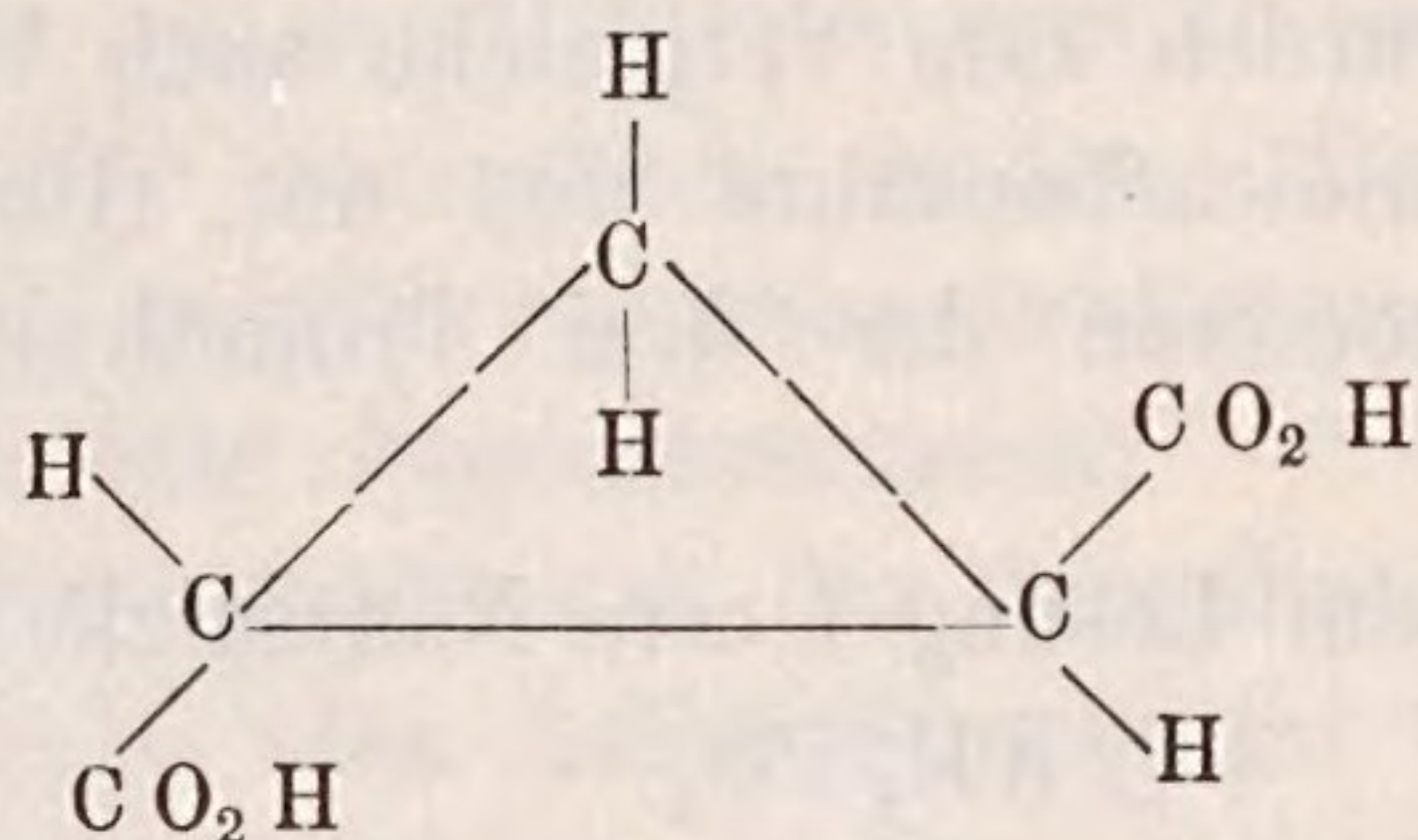
Säure	Gehalt an Säure	angewandt als	Versuchsdauer	Myceipilz	Wachstum	
cis-Säure	0.20/o	Neutrales Ammonsalz	27 Tge.	Penicillium glaucum	keines	
trans-Säure	0.20/o	„	„	„	keines	
1.1 Trimethylen-dic.-Säure	0.20/o	„	„	„	keines	
Glutakon-Säure	0.20/o	„	„	„	sehr stark	
cis-Säure	0.20/o	„	„	Aspergillus niger	gering	Fruktifikation
trans-Säure	0.20/o	„	„	„	gering	„
1.1 Trimethylen-dic.-Säure	0.20/o	„	„	„	gering	„
Glutakon-Säure	0.20/o	„	„	„	ziemlich stark	„

In gleicher Weise mit Spaltpilzen angestellte Versuche ergaben bei allen vier Säuren negative Resultate.

Es geht aus den Versuchen hervor, dass die Trimethylen-dicarbonsäuren für Penicillium sich nicht als Nährmedien eignen. Gegenüber Aspergillus niger, der wohl energischer und auch bei höherer Temperatur (37°) als Penicillium einwirkt, zeigen sie geringe Assimilierbarkeit. Ganz im Gegensatz hierzu bildet die Glutakonsäure ein sehr gutes Nährmedium, während bei der isomeren Citrakon- und Mesaconsäure Bischoff¹⁾ auch nach 163 Tagen keine Vegetation beobachtete.

1) Ber. XXIV 1072.

2) *trans* 1.2 Trimethylen dicarbonsäure.



Der Ester dieser Säure ist zuerst von E. Buchner¹⁾ neben Glutakonsäureester erhalten worden durch Stickstoffabspaltung aus dem Pyrazolindicarbonsäureester. Ich verfuhr hiebei ganz nach Buchner's Angaben. Die Abspaltung erfolgt innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden bei 175—185°. Der Rückstand wurde bei gewöhnlichem Druck fraktioniert und ging die Hauptmenge zwischen 210—217° als farbloses Oel über. Im Ganzen wurden aus 92.7 gr kristallisiertem Pyrazolindicarbonsäuremethylester 62.6 gr des Estergemenges gewonnen. Ebenso lieferten die nicht kristallisierten Anteile des Additionsproduktes bei der Destillation noch beträchtliche Mengen der stickstofffreien Ester. Buchner war die Trennung der beiden Säuren nach der Verseifung gelungen auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Wasser und Aether durch fortgesetztes fraktioniertes Kristallisieren.

In der Hoffnung, auf kürzerem Wege zum Ziele zu gelangen, wurden folgende Methoden versucht:

1) Genaues Fraktionieren des Estergemenges. Die bei 210—217° aufgefangene Fraktion wurde nochmals genau fraktioniert und in fünf Anteilen aufgefangen.

1) —210 Vorlauf

2) 210—213

3) 213—216

4) 216—218

5) 218— Nachlauf.

1) Ber. XXIII 703. Habil.-Schft. 1891. 101.

(Vor und Nachlauf bestanden nur aus wenigen Tropfen.) Fraktion 2—4 entfärbten Permanganat alle in annähernd gleich grossen Mengen; der Weg war also ungeeignet.

2) Der ungesättigte Anteil des Estergemenges konnte mit Diazoessigester möglicherweise ein kristallisierendes Additionsprodukt geben. Es wurde daher das Gemenge mit der Hälfte der berechneten Menge Diazoessigester längere Zeit auf $90-110^{\circ}$ erwärmt, bis keine Reaktion auf letzteren mehr erhalten wurde. Doch trat beim Stehen auch nach $\frac{3}{4}$ Jahren keine Kristallisation ein.

3) Einwirkung von Brom musste neben unverändertem Trimethyldicarbonsäureester zu einem Bibromglutarsäureester führen und alsdann durch Destillation oder Kristallisation eine Trennung möglich sein: 14.6 gr Estergemenge im gleichen Gewicht Chloroform gelöst wurden an zwei Tagen nacheinander mit je 7.5 gr Brom in Chloroform versetzt und blieben 5 Tage im Dunkeln sich selbst überlassen. Schliesslich wurde noch 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und nach Abdestillieren des Chloroforms und überschüssigen Broms im Vacuum fraktioniert:

- | | | | |
|----|--------------------|-------------|------------|
| 1) | — 110° | 20 mm Druck | |
| 2) | 110— 120° | } 4.8 gr | |
| 3) | 120— 130° | | |
| 4) | 130— 145° | | |
| 5) | 145— | | Rückstand. |

Fraktion 2 und 3, voraussichtlich Trimethyldicarbonsäureester, gaben für sich verseift und aus Aether in drei Fraktionen kristallisiert eine Säure von folgenden Schmelzpunkten:

- | | |
|----|--|
| 1) | — 172° (weich 156°) |
| 2) | $175/176^{\circ}$ |
| 3) | $156-165^{\circ}$. |

Permanganat wurde von 2. nicht entfärbt. Daher stellte also diese Fraktion reine trans-Säure dar, da auch von Buchner

als Schmelzpunkt 175° angegeben wird. Gesamtausbeute an Säure 3.6 gr aus 2 Partien.

4) Die Trennung durch fraktionierte Kristallisation der Säuren war, wie erwähnt, von Buchner mit Erfolg eingeschlagen worden. Aus über 20 gr Säuregemenge, die von mir in entsprechender Weise verarbeitet wurden, erhielt ich schliesslich 0.45 gr Glutakonsäure (charakterisiert durch Lage des Schmelzpunktes und Ueberführung in das Anhydrid) und c. 1.5 gr. reine trans-Säure. Die übrigen Fraktionen waren immer wieder Gemenge, wie aus den ganz unscharfen Schmelzpunkten und der Reaktion gegen Permanganat geschlossen wurde. Auffallend ist, dass während Buchner seinerzeit vorwiegend und zuerst zur Glutakonsäure gelangt war, diese sich jetzt nur in so geringer Menge fassen liess, so dass wohl anzunehmen ist, dass die Stickstoffabspaltung aus dem Pyrazolinderivat bald mehr im Sinne der Bildung der ungesättigten Säure, bald mehr in der andern Richtung verläuft.

Die bleibenden gemischten Fraktionen wurden schliesslich, behufs Entfernung der Glutakonsäure vereint und in alkalischer Lösung mit Permanganat in der Kälte versetzt, bis dieses nicht mehr entfärbt wurde. Der vom Braunstein abfiltrierten und mit Schwefliger Säure entfärbten Lösung wurde die Trimethylen-dicarbonsäure mit Aether entzogen, während die etwa entstandenen Oxy Säuren in der wässerigen Lösung verblieben.

5) Als besten Weg zur Darstellung der trans-Säure fand ich schliesslich die weiter unten beschriebene Umlagerung der cis-Form mittels Kalischmelze und wurden daher die Untersuchungen der trans-Säure in der Hauptsache mit dem auf diese Art gewonnenen Produkte angestellt.

Die Eigenschaften der *trans* 1.2 Trimethylen-dicarbonsäure sind zum grossen Teil von E. Buchner untersucht worden und kann ich das von ihm gefundene nur bestätigen. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 175° . Aus Wasser kristallisiert sie in glänzenden zu Gruppen vereinigten Kristallen, die jedoch

nicht in messbarer Form zu erhalten waren. Als bestes Mittel zur Erzielung messbarer Kristalle fand ich schliesslich eine Mischung von Aceton, Benzol und Ligroin zu gleichen Teilen, woraus sich die Säure bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels in völlig farblosen klaren glasglänzenden Tafeln abscheidet.

Ueber die Formen teilt Herr Ernst Schmidt Folgendes mit:

„Monosymmetrische Kristalle:

$$a : b : c = 1.8926 : 1 : \dots; \beta = 59^{\circ} 00'$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{ 001 \}$$

$$a = \{ 100 \}$$

$$p = \{ 110 \}$$

Winkeltabelle:

Gem. Ber.

$$a : c = (100) : (001) \quad 59^{\circ} 00' *$$

$$p : p = (110) : (\bar{1}10) \quad 116^{\circ} 42' *$$

$$c : p = (001) : (110) \quad 74^{\circ} 22' \quad 74^{\circ} 20'$$

Die Kristalle sind tafelförmig nach c ausgebildet und zeigen vollkommene Spaltbarkeit nach a und p . Die optische Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene.“

Löslichkeitsbestimmung.

Die trans-Säure ist weit schwerer in Wasser löslich als ihr Isomeres. Eine Löslichkeitsbestimmung, ausgeführt durch Wägen einer bis zur Kristallisation gesättigten Lösung, Verdampfen zur Trockne und Wägen des Rückstandes gab folgendes Resultat:

0.4484 gr H_2O lösen bei 15.2° 0.0661 gr $C_5H_6O_4$

100 Tl. H_2O „ „ 15.2° 14.74 Tl. $C_5H_6O_4$

1 „ $C_5H_6O_4$ löst sich bei 15.2° in 6.78 Tl. H_2O .

Eine zweite Bestimmung durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Kalilauge wurde wie bei der cis-Säure ausgeführt, die Lösung auf 100 ccm verdünnt.

1 ccm KOH = 0.006436 C₅H₆O₄
 je 10 ccm Lösung erfordern 8.08525 ccm KOH (Durchschnitt
 „ 100 „ „ „ 80.8525 „ KOH aus 4 Bestim-
 mungen.)
 2.6740 gr H₂O lösen bei 19.5° 0.5204 gr C₅H₆O₄
 100 Tl. H₂O „ „ 19.5° 19.46 Tl. C₅H₆O₄
 1 „ C₅H₆O₄ löst sich bei 19.5° in 5.14 Tl. H₂O.

Kalksalz.

Da das Calciumsalz der cis-Säure von Gutzeit und Dressel¹⁾ analysiert und wasserfrei gefunden wurde, zog ich zum Vergleiche das der trans-Säure gleichfalls in nähere Untersuchung.

Es wurde dargestellt durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat. Aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Einengen des Salz in kleinen klaren Kristallen ab. Es enthält 4¹/₂ Moleküle Kristallwasser, von denen zwei Moleküle schon bei längerem Liegen im Vacuum, die übrigen vollkommen erst bei 220° entweichen, ohne dass das Salz bei dieser hohen Temperatur seine weisse Farbe einbüsst.

- I. 0.5947 gr Substanz verloren lufttrocken bei 220° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0.1961 H₂O.
- II. 0.3986 gr wasserfreie Substanz gaben beim Glühen 0.1330 CaO = 0.0950 Ca.

Berechnet für C₅H₄O₄Ca + 4¹/₂ H₂O

$$\text{H}_2\text{O} = 32.53\%$$

für C₅H₄O₄Ca

$$\text{Ca} = 23.81\%$$

Gefunden:

I.

$$\text{H}_2\text{O} = 32.98\%$$

II.

$$\text{Ca} = 23.84\%$$

Verhalten beim Schmelzen mit Resorcin.

Analog den bei der Fumarsäure von Lunge und Burkhardt²⁾ gemachten Beobachtungen in der Resorcinschmelze

1) Ann. 256. 193.

2) Ber. XVII 1598.

keine Fluorescëinreaktion zu geben, sollte auch unsere trans-Säure ein gleiches Verhalten zeigen.

Wurde die letztere mit der doppelten Menge Resorcin $\frac{1}{2}$ Stunde auf 150° erhitzt, so resultierte eine braune, bald kristallinisch erstarrende Schmelze, die weder in wässriger, noch alkoholischer Lösung mit Ammoniak oder Alkalien eine Spur von Fluorescenz zeigte. Säuren der verschiedenen Darstellungen gaben das gleiche Resultat.

Versuche zur Anhydridbildung.

Weder Erhitzen für sich, noch Kochen mit Acetylchlorid hatten bisher zu einem Anhydrid geführt. Ich versuchte nun mit Hilfe des Chlorids und Natriumsalzes zum Ziele zu gelangen.

1 gr trans-Säure wurde im Wasserbade mit Phosphor-pentachlorid zwei Stunden lang erwärmt. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung verflüssigte sich das Reaktionsgemisch und nach Abdestillieren des Phosphoroxychlorids hinterblieb das Chlorid als braunes scharf riechendes Oel. Dies wurde in über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und mit der äquivalenten Menge trockenen Natriumsalzes $2\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler bis zum Sieden des Benzols erhitzt. Die vom Chlornatrium abfiltrirte Benzollösung hinterliess ein stechendriechendes Oel, aus dem sich beim Stehen über Aetzkali und Schwefelsäure weisse Kristalle abschieden, die nach dem Umkristallisieren aus Aether zwischen $116-134^{\circ}$ schmolzen. Die wässrige wie die aetherische Lösung zeigten saure Reaktion.

Aus Ligroin mit wenig Aether wurde ein Gemisch zweier Formen erhalten, klare sechsseitige Tafeln vom Schmelzpunkt 123° (Spuren bei 160°) und trübe Büschel, Schmelzpunkt $162-167^{\circ}$ (wenig bei 120°).

Beide behielten nach möglichst mechanischer Trennung und nochmaligem Umkristallisieren die angegebenen Schmelzpunkte bei.

Bei endlicher Ueberführung des Produktes in das Natriumsalz und abermaliger Abscheidung der Säure erhielt man einen Körper vom unscharfen Schmelzpunkte $124-166^{\circ}$ (statt 175° der trans-Säure), sodass in der oben gewonnenen Substanz wohl nicht ein Gemenge von trans-Säure und derem Anhydrid vorgelegen haben kann.

Jedenfalls ist dies negative Ergebnis ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der von v. Baeyer¹⁾ ausgesprochenen Voraussagung, dass die fumaroide Orthodicarbonsäure des Trimethylens kein Anhydrid zu geben im Stande sein würde, weil die Richtungen der mit den beiden Carboxylen verbundenen Valenzen der Kohlenstoffatome einen zu grossen Winkel mit einander einschliessen.

Verhalten gegen Mikroorganismen.

Ist bei der cis-Säure angeführt. (S. 20.)

3) Ueberführung der Säuren in einander.

a) Cis-Säure in trans-Säure durch Kalischmelze.

Es wurde zunächst versucht, durch Schmelzen der mit Aetzkali überschichteten cis-Säure, sodann durch Eintragen der feingepulverten Substanz in das geschmolzene Aetzkali die Umlagerung zu bewirken. Hierbei stellte sich jedoch sehr starke Kohlensäureentwicklung, beim Eintragen auch Zischen und Dampfentwicklung ein, so dass ziemlich weitgehende Zersetzung zu befürchten war; auch war die Ausbeute an trans-Säure gering (3 gr cis-Säure gaben 1.3 gr der trans-Form). Folgender Weg erwies sich schliesslich als der geeignetste:

5 gr cis-Säure wurden durch Eindampfen mit der berechneten Menge Kalilauge in das Kalisalz übergeführt und feingepulvert in 25 gr in einem Kupfertiegel zuvor geschmolzenes Aetzkali in kleinen Portionen unter stetem Umrühren eingetragen. Das Eintragen vollzieht sich ruhig, ohne Dampfentwicklung.

1) Ann. 258.179.

Die Temperatur wurde 40 Minuten auf 235—245° gehalten, dabei stetig umgerührt. Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser aufgenommen, filtriert, angesäuert und mit Aether erschöpft. Beim Verdampfen des letzteren hinterblieben gut 4 gr Kristalle, was 80% der Theorie entspricht, die sich nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser als reine trans-Säure erwiesen und bei 174—175° schmolzen. Permanganat in alkalischer Lösung wurde nicht entfärbt.

Eine Analyse bestätigte die Zusammensetzung:
0.1712 gr Substanz, vacuumtrocken, gaben 0.2889 gr CO₂ und 0.0761 H₂O.

Berechnet für C₅H₆O₄

C = 46.15 %

H = 4.62 %

O = 49.23 %

100.00

Gefunden:

C = 46.03 %

H = 4.94 %

Die beim Verdunsten des Aetherausatzes bleibende Kristallmasse zeigte jedesmal einen scharfen Geruch, was auf bei der Umlagerung gebildete Nebenprodukte schliessen liess. Die Kristalle wurden daher vor dem Umkristallisieren aus Wasser mit wenig Aether ausgelaugt und der ölige Aetherrückstand im Wasserdampfstrom destilliert. Das Destillat war stark sauer; zum Teil gingen kleine feste Blättchen über, die vielleicht höhere Fettsäuren darstellen. Die Menge der übergegangenen Säure wurde mit Sodalösung von bekanntem Gehalt annähernd bestimmt und einmal 0.253 gr, dann 0.233 gr gefunden, berechnet auf Trimethylenmonocarbonsäure oder Fettsäuren von entsprechender Molekulargrösse. Permanganat blieb in alkalischer Lösung unangegriffen. Schwefelsäure entwickelte den Geruch nach Buttersäure, die jedoch durch das Kalksalz nicht nachgewiesen werden konnte. Möglicherweise ist auch die Trimethylenmonocarbonsäure¹⁾ gebildet, die bisher nur als

1) Perkin, Ber. XVII, 57. Fittig, Roeder Ann. 227, 13.

Oel erhalten wurde. Zur eingehenden Untersuchung war die Menge zu gering.

b) trans-Säure in cis-Säure.

Zur Bestätigung der schon vorläufig von Buchner¹⁾ beobachteten Bildung des Anhydrids der cis-Säure bei Destillation des Silbersalzes der trans-Säure, wurde 1 gr der letzteren, die auf vorbeschriebenem Wege erhalten war, mit der berechneten Menge Silbernitrat ins Silbersalz übergeführt und dieses nach völligem Trocknen (1¹/₂ Tage im Vacuum, 6 Stunden bei 80°) nach der Methode von W. Königs²⁾, gemischt mit der zehnfachen Menge ausgeglühten Thonkachelpulvers im Kohlensäurestrom destilliert. Im kälteren Teile des Rohrs schied sich ein öliges Destillat ab, das bald erstarrte. Die rohe Ausbeute daran betrug aus 2.2 gr Silbersalz 0.5 gr statt berechnet 0.7 gr. Das einmal aus Aether umkristallisierte Produkt erwies sich als Gemenge von Anhydrid (flache Prismen) und cis-Säure (Drusen). Der Schmelzpunkt der ersteren lag bei 59°, der letzteren bei 125° (weich) 138.5—139° (klar).

Einige der ausgelesenen Anhydrid-Kristalle, nochmals in Aether aufgenommen, schossen daraus in den für dasselbe charakteristischen flachen Prismen vom Schmelzpunkt 59—60° an. Schliesslich wurde das Gesamtprodukt mittels des Natronsalzes in die Säure übergeführt und aus Aether in Drusen erhalten vom Schmelzpunkt 137°, die Permanganat nicht entfärbten.

1) Habil.-Schft. 1891. 103.

2) Ber. XVI 2153. Anm.

Vergleichende Tabelle über Γ cis und Γ trans 1.2 Trimethylen dicarbonsäure.

	cis-Säure	trans-Säure
Darstellung	aus 1.1.2 Trimethylen dicarbonsäure	aus Pyrazolindicarbonsäure
Schmelzpkt.	139 ⁰	175 ⁰
Löslichkeit	lösl. in 0.904 Tl. H ₂ O bei 20 ⁰	lösl. in 5.14 Tl. H ₂ O bei 19.5 ⁰
Anhydrid	Prismen, Schmp 59/60 ⁰	kein Anhydrid
Ca-Salz	weiss, kristallin. wasserfrei	weisskristallin, mit 4 ¹ / ₂ H ₂ O
Umlagerung	Kalischmelze gibt trans-Säure	Destillation des Silbersalzes gibt cis-Säure
Resorcinsch.	Grüne Fluorescenz	keine Fluorescenz
Penicillium	nicht assimilierbar	nicht assimilierbar.
Aspergillus	spärliches Wachstum	spärliches Wachstum
Kristallform	monosymmetrisch, Prismen	monosymmetrisch, Tafeln

4) $\Gamma\alpha$ Glutakonsäure.

Einige kurze Angaben seien noch über die neben der trans 1.2 Trimethylen dicarbonsäure aus Pyrazolindicarbonsäure-ester erhaltene $\Gamma\alpha$ Glutakonsäure beigelegt.

Buchner ¹⁾ hatte für die aus Wasser umkristallisierte Säure den Schmelzpunkt 138⁰ gefunden. Mit Acetylchlorid gekocht gab sie ein Anhydrid, das aus Aether in feinen Nadeln kristallisierend bei 86—87⁰ schmolz.

Im Gegensatz hiezu geben Conrad und Gutzeit ²⁾ für die aus Dicarboxyglutakonsäureester durch Verseifung und gleichzeitige Kohlensäureabspaltung dargestellte Glutakonsäure den Schmelzpunkt 132—133⁰ an. Ferner fanden v. Pechmann und Burton ³⁾ für ein aus β -Chlorglutakonsäure durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure erhaltenes Produkt den Schmelzpunkt 132⁰, doch unter Zersetzung. Daher dürfte das letztere wohl nicht mit der anderen identisch sein, da sowohl Buchner's ⁴⁾ Säure, wie die von mir erhaltene sich bis 170⁰ nicht zersetzen, auch Conrad und Gutzeit keine Zersetzung angeben.

1) Habil.-Schrift 1891, S. 45.

2) Ann. 222, 253.

3) Ber. XX, 148.

4) l. c.

Für die neben der trans-Säure gewonnene 0,45 gr Glutakonsäure (siehe oben S. 24) fand ich die gleichen Zahlen wie Buchner, ebenso stimmt auch das daraus erhaltene Anhydrid mit den Angaben des genannten Autors überein.

Zum Vergleiche stellte ich die Säure auch nach der Methode von Conrad und Gutzeit aus Dicarboxyglutakonsäureester dar. Das nach Verseifung desselben durch Kochen mit Natronlauge erhaltene Endprodukt stellte sich allerdings als Gemenge von Glutakonsäure mit Tri- oder Tetracarbonsäure heraus, da dasselbe schon bei 125° schmolz, bei 128° Gasentwicklung eintrat. Daher wurde es der Kohlensäureabspaltung bei $140-160^{\circ}$ unter gewöhnlichem Druck in Kohlensäureatmosphäre unterworfen. Es resultierte eine Säure, die zweimal aus Aether, zweimal aus Wasser umkristallisiert ziemlich scharf bei 138° (bis 170° tritt keine Zersetzung ein) schmolz und auch die von Buchner beobachteten Formen, büschelförmige Nadeln, der Glutakonsäure zeigte.

Durch einstündiges Kochen mit Acetylchlorid wurde das Anhydrid erhalten. Die Ueberführung war jedoch keine vollständige, da beim Umkristallisieren aus Benzol die ersten Fraktionen sich als unveränderte Säure vom Schmelzpunkt 138° erwiesen, erst dann sich das Anhydrid in gelblichen Nadeln abschied, die bei $86-87^{\circ}$ schmolzen. Eine damit ausgeführte Analyse (gefunden für $C = 52,38\%$, $H = 4,21\%$, statt berechnet $C = 53,57\%$ und $H = 3,57\%$) stimmt annähernd darauf, doch musste noch nicht veränderte Säure in geringem Masse beigemischt sein.

Abermalige Zurückverwandlung des Anhydrids durch das Natriumsalz in die Säure bestätigte, dass wirklich zuvor die Bildung des ersteren eingetreten war. Die isolierte Säure zeigte wieder den Schmelzpunkt 138° .

Auf Grund dieser leichten Ueberführung in das Anhydrid und Rückverwandlung dieses in die den Ausgangspunkt bildende Säure stellte dieselbe daher wohl die malëinoide Form der Glutakonsäure dar.

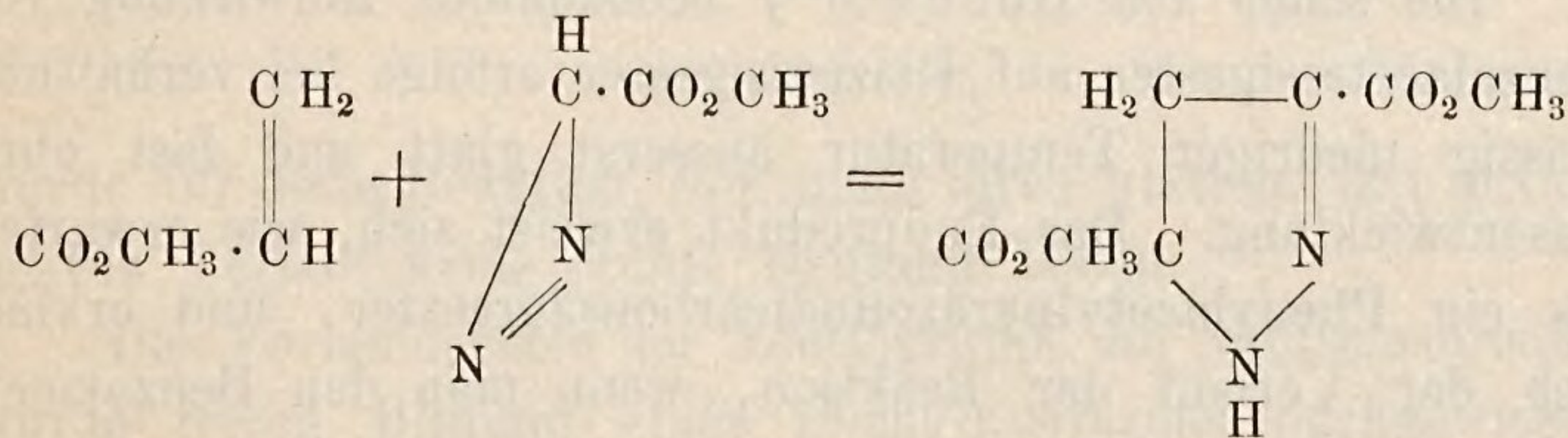
II. Teil.

Addition von Diazoessigester an Acrylsäureester und Benzalacetessigester.

a. Theoretisches.

Zu den Reaktionen des Diazoessigesters mit den Estern ungesättigter Säuren wurde der Grund gelegt von Curtius und Buchner;¹⁾ dieselben wurden dann weiter ausgedehnt von letzterem und von diesem gemeinsam mit Witter,²⁾ Dessauer³⁾ und Fritsch,⁴⁾ und eine Reihe ungesättigter Ester, teils mit Acetylenbindung, teils mit Aethylenbindung in Untersuchung gezogen, und der Mechanismus der Reaktion, die Bildung von Pyrazolderivaten bei dreifacher Bindung, bei zweifacher von Pyrazolinderivaten klargestellt.

So gibt der Acrylsäureester, wie schon vor längerer Zeit von Buchner⁵⁾ untersucht ist, bei dieser Umsetzung einen 3.5 Pyrazolindicarbonsäureester:



1) Ber. XXI, 2637. Buchner, Habil.-Schrift 1891.

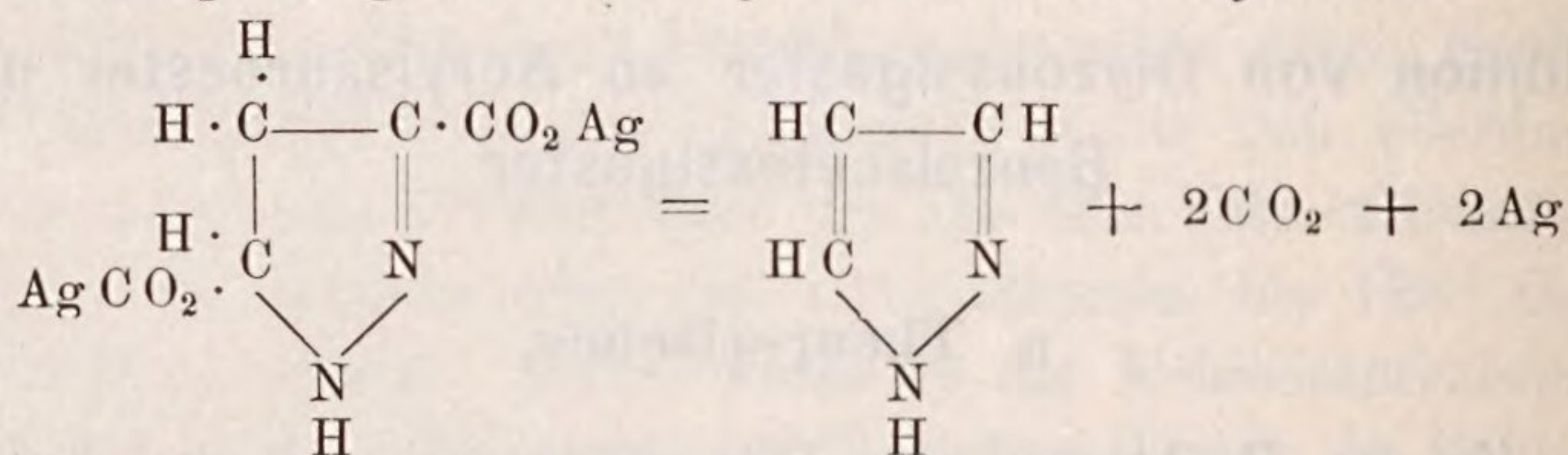
2) Dissert., Rostock 1891.

3) Dissert., Basel 1892.

4) Privatmitteilung.

5) Ber. XXIII, 701. Habil.-Schrift 1891, S. 38.

Der Verlauf der Reaktion, sowie das entstehende Produkt ist schon von dem genannten Autor näher beschrieben worden, und unternahm ich es, einmal das Vorhandensein des stickstoffhaltigen Ringes in demselben nachzuweisen. Dies gelang durch Destillation des Silbersalzes der zugehörigen Säure, die unter Abspaltung der Carboxyle zum freien Pyrazol führt:



Ferner wurde das Verhalten der Säure gegen schwache Oxydationsmittel geprüft. Die Oxydation wurde ausgeführt mit Braunstein (frisch gefällt) und Schwefelsäure nach der Methode von v. Baeyer,¹⁾ und führt zu einem Gemenge von Pyrazolmono- und -dicarbonsäure, indem während der Reaktion teilweise Abspaltung einer Carboxylgruppe stattfindet. Die analoge Beobachtung wurde gemacht von Witter und Fritsch²⁾ bei Oxydation der aus Fumarsäureester und Diazoessigester erhaltenen Pyrazolintricarbonsäure, die unter Abspaltung von einem oder zwei Carboxylen gleichfalls Pyrazolmono- und -dicarbonsäure gewinnen lässt.

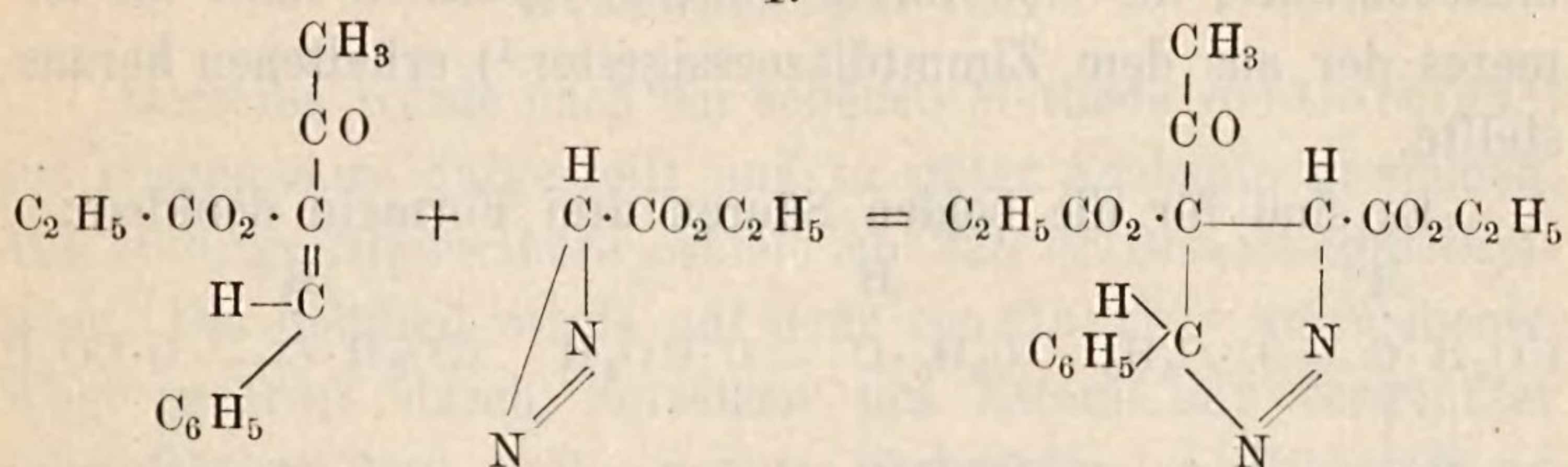
Die schon von Buchner³⁾ beobachtete Einwirkung von Benzalacetessigester auf Diazoessigester erfolgt bei verhältnismässig niedriger Temperatur äusserst glatt und fast ohne Gasentwicklung. Das Endprodukt erweist sich, wie erwartet, als ein Phenylacetylpyrazolindicarbonsäureester, und erklärt sich der Verlauf der Reaktion, wenn man den Benzalacetessigester als α -Acetylzimmtsäureester betrachtet, nach folgenden Formeln:

1) Ann. 269, 176.

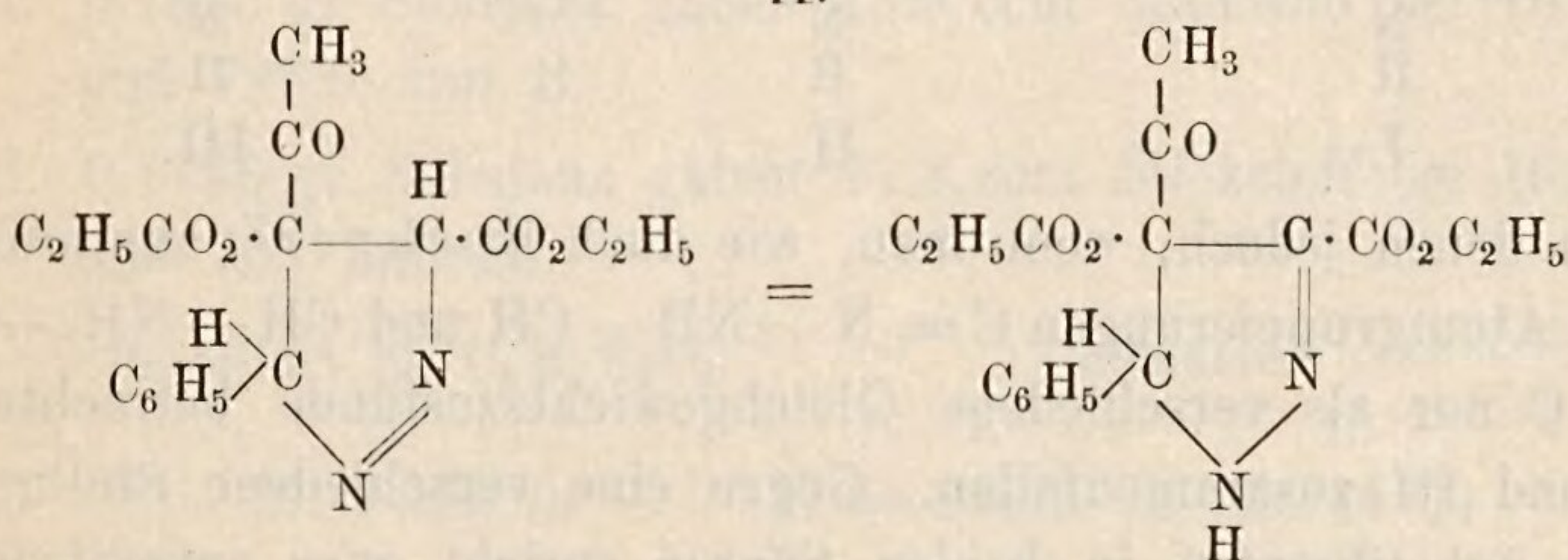
2) Privatmitteilung.

6) Habil.-Schrift 1891, S. 77.

I.

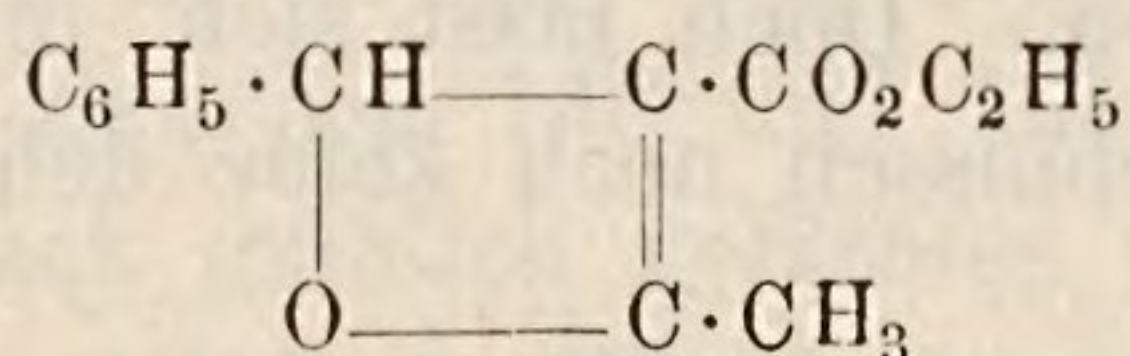


II.



und vollzieht sich also ganz analog der Addition von Diazoessigester an Zimmtsäureester. Hier wie dort entsteht zunächst der Pseudopyrazolinring (I), der alsbald unter Wanderung des Wasserstoffes vom Kohlenstoff zum Stickstoff sich in den Pyrazolinring (II) umlagert.

Die von Claisen ¹⁾ dem Benzalacetessigester zuerteilte Formel:



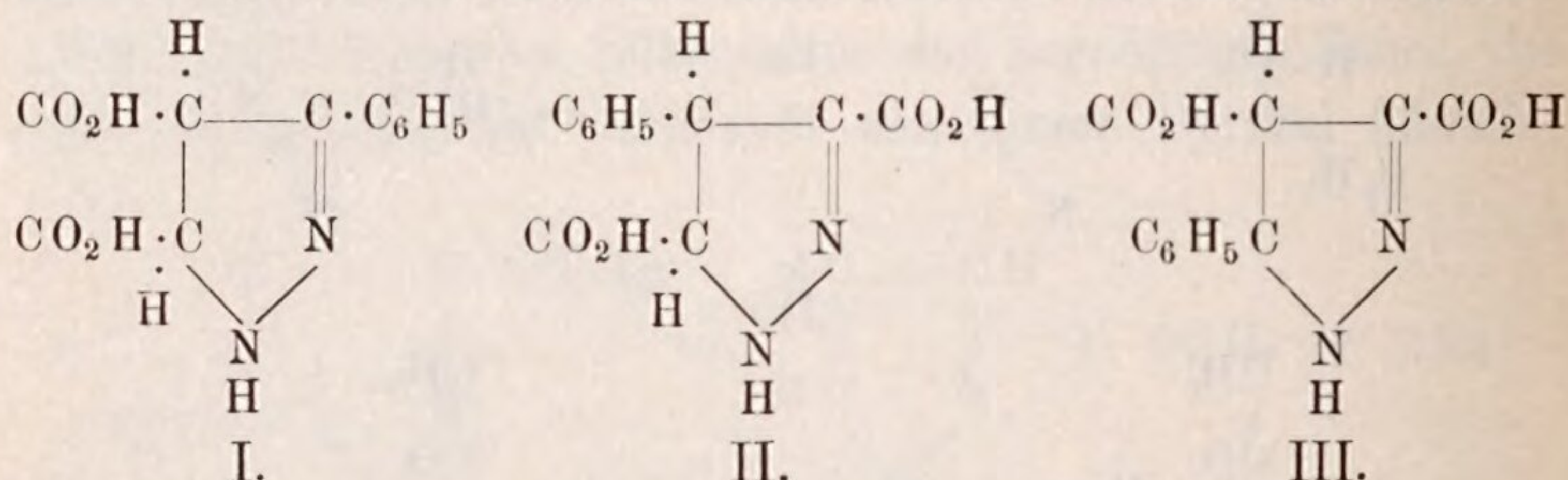
würde für diese Reaktion, vor allem ihren glatten, fast quantitativen Verlauf keine rechte Deutung bieten.

Das Vorhandensein der Acetylgruppe im Additionsprodukt wurde durch Bildung eines Phenylhydrazons nachgewiesen. Die zu Grunde liegende Phenylacetylpyrazolindicarbonsäure konnte nicht erhalten werden. Bei der Verseifung wird die Acetylgruppe abgespalten und resultiert eine Phenylpyrazolin-

1) Ber. XX, 662, Anm. Ber. XXV, 1777.

dicarbonsäure, die sich ihrem ganzen Verhalten nach als Isomeres der aus dem Zimmt-diazoessigester¹⁾ erhaltenen herausstellte.

Es sind für die beiden Säuren drei Formeln denkbar:



von denen jedoch, wenn man, wie auch Buchner²⁾ annimmt, die Atomgruppierungen $\text{C} = \text{N} - \text{NH} - \text{CH}$ und $\text{CH} - \text{NH} - \text{N} = \text{C}$ nur als verschiedene Gleichgewichtszustände betrachtet, I und III zusammenfallen. Gegen eine verschiedene Stellung der Substituenten in beiden Säuren spricht ganz entschieden die Bildung ein und desselben Phenylpyrazols bei Destillation der Silbersalze, da bei dieser Reaktion wohl kaum eine Wanderung der Phenylgruppe anzunehmen ist. Es dürfte daher hier wahrscheinlich stereochemische Isomerie vorliegen, und beiden Körpern die gleiche, nur räumlich verschieden angeordnete Formel I, die Buchner der von ihm gewonnenen Säure zuspricht, zukommen. Doch lässt sich in dieser Frage nach den bisherigen Ergebnissen noch keine definitive Entscheidung treffen.

b. Experimentelles.

1) Pyrazolin-3.5 Dicarbonsäuremethylester.

Bevor auf den in der Ueberschrift genannten Körper eingegangen wird, seien noch einige Bemerkungen über die Darstellung der Ausgangsmaterialien gemacht.

1) Buchner, Habil.-Schrift. 1891. 73. Dessauer, Dissert. 1892. 25.

2) Habil.-Schrift 1891, S. 66.

Diazoessigester.

Derselbe wurde nach der schönen Methode von Curtius¹⁾ aus Hippursäure dargestellt und in guter Ausbeute gewonnen. Aus 1000 gr Hippursäure erhielt ich 328 gr Diazoessigmethyl-ester. Die Reinheit wurde auf dem von Curtius angegebenen Wege geprüft durch Zersetzen des Esters mit verdünnter Schwefelsäure und Auffangen des freiwerdenden Stickstoffs.

- I. 0.1852 gr Substanz gaben 43.6 ccm Stickstoff bei 16.5° und 728.9 mm B.
- II. 0.1730 gr Substanz gaben 41.8 ccm Stickstoff bei 16.5° und 703 mm B.

Berechnet für $C_3H_4N_2O_2$

Gefunden

	I.	II.
N = 28 %	N = 26.25 %	26.14 %

α . β Bibrompropylalkohol.

Den zur Verarbeitung auf Acrylsäureester erforderlichen Bibrompropylalkohol stellte ich mir dar nach dem Verfahren von Münder und Tollens, sowie Caspary und Tollens²⁾ durch direkte Addition von Brom an Allylalkohol. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt im Vacuum fraktioniert und bei 23 mm Druck zwischen 118 und 125° aufgefangen. Es bildet so ein schwach gelblich gefärbtes Oel. Ausbeute aus 500 gr Allylalkohol 1357 gr Bibrompropylalkohol.

α . β Bibrompropionsäure.

Bei der Oxydation des Alkohols zur Säure wurden gleichfalls die Vorschriften von Tollens und seinen Mitarbeitern³⁾ unter Anwendung einiger Modifikationen befolgt.

1) Journ. pr. Chem. 38, 396 ff.

2) Ann. 167, 224, 241.

3) Ann. 167, 241, 171, 341 Anm.

Der Alkohol wurde in Partien bis zu 400 gr in geräumigen Rundkolben mit dem doppelten Gewichte concentrirter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.455 bei 15° versetzt, umgeschüttelt und stehen gelassen. Die Reaktion vollzieht sich langsam unter Erwärmung. Man lässt die Temperatur einige Mal bis 40° ansteigen, kühlt dann wieder auf 20° ab; die Lösung färbt sich dunkler und das Oxydationsprodukt scheidet sich allmählich als Oel ab. Ein Erhöhen der Temperatur durch Erwärmen auf dem Wasserbade, wie es die genannten Autoren angeben, unterblieb ganz. Nach acht Tagen beginnt auf Aussaat die Bibrompropionsäure sich in harten weissen Kristallkrusten abzuscheiden, die von der Mutterlauge getrennt auf Thontellern eine rein weisse Kristallmasse bilden und zur Weiterverarbeitung rein genug sind. Die verschiedenen Mutterlaugen liefern gleichfalls noch beträchtliche Mengen der Säure; nur den letzten Resten ist etwas Oxalsäure beigemengt.

Ausbeute an Säure: 1191 gr = 78 % der Theorie aus 1435 gr Alkohol.

α . β Bibrompropionsäuremethylester.

(Nach Münder und Tollens.¹⁾)

Die Esterifizierung der Säure geschah durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit gasförmiger Salzsäure. Das Endprodukt ging beim Fraktionieren im Vacuum zwischen 92—97° bei 16—17 mm Druck über, die Hauptmenge fast constant bei 94°. Vor- und Nachlauf waren äusserst gering, der Ester selbst wasserhell. Aus je 200 gr Säure wurden durchschnittlich 187 gr Ester gewonnen, im ganzen aus 1941 gr Säure 1819 gr Ester.

1) Ann. 167, 229.

Acrylsäuremethylester.

Für die Reduktion des Bibrompropionsäureesters zu Acrylsäureester bewährte sich die Vorschrift von Münder und Tollens¹⁾, durch Verwendung von granuliertem Zink und verdünnter Schwefelsäure; Reinigen durch Destillieren der wässerigen Lösung, Aussalzen und schliessliches Fraktionieren bei gewöhnlichem Druck. ca. 600 gr Bibrompropionsäuremethylester ergaben so 90.8 gr Acrylsäureester, Fraktion 79—85°, ausserdem Vor- und Nachlauf, die innerhalb weniger Grade aufgefangen sich gleichfalls noch zur Verarbeitung verwenden liessen, 27 gr. Summa 117.8 gr = 52.8 % der Theorie.

Die Polymerisation war ziemlich gering.

Durch die im letzten Jahre erschienenen Mitteilungen von Michael und Schulthess²⁾ über Reduktion von Bibrompropionsäureester, wie von Liebermann³⁾ über die des Zimmtsäuremethylesterbibromids mittels Zinkspähnen wurde ich veranlasst, die Reduktion auch auf diesem Wege zu versuchen. Doch wurde derselbe wieder aufgegeben, da in alkoholischer Lösung die Reduktion bei anscheinend ganz guter Ausbeute entschieden zu weit gegangen war und bei Verwendung des Produkts zur Addition nur ganz minimale Mengen erzielt wurden (es musste sich bei der Reduktion wohl Propionsäureester gebildet haben), andererseits in ätherischer Lösung bei nachherigem Fraktionieren vollständige Polymerisation eintrat.

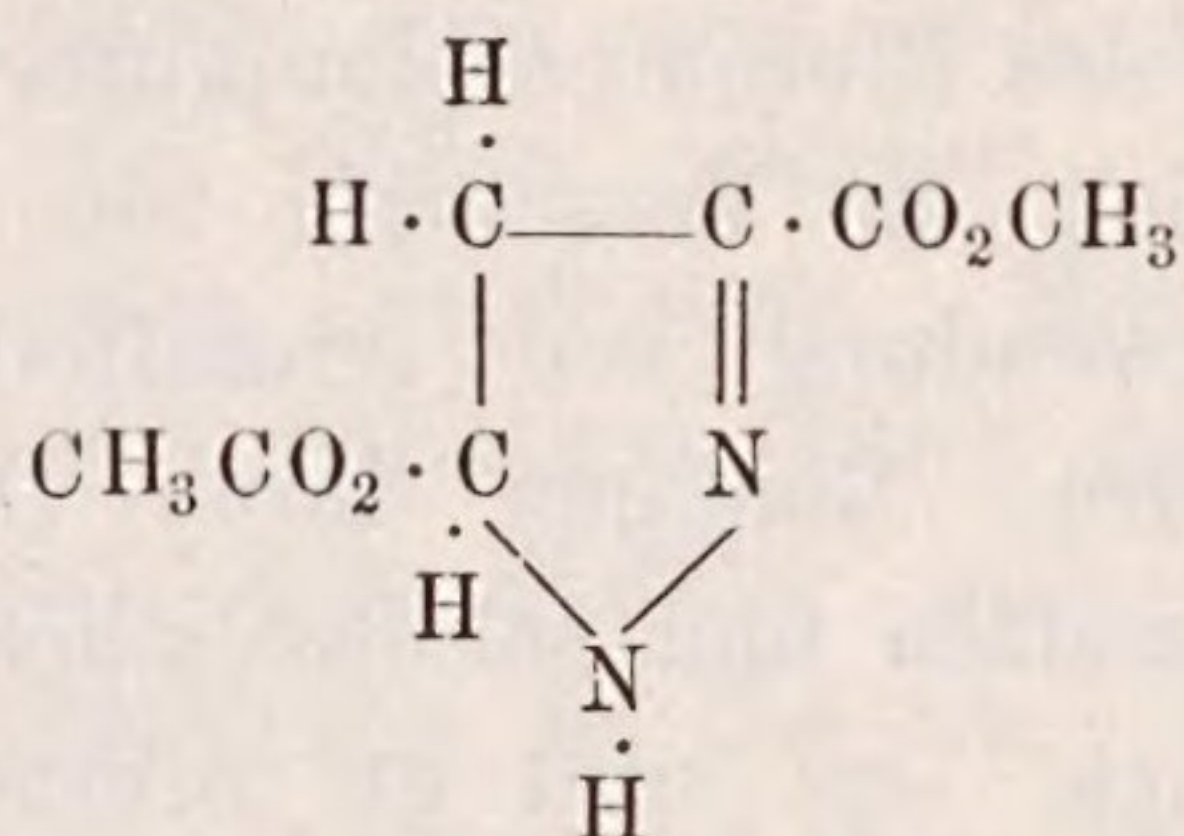
1) Ann. 167, 247.

2) Journ. pr. Chem. 43, 589.

3) Ber. XXIV, 1109.

Pyrazolin 3.5 Dicarbonsäuremethylester.¹⁾

(Acrylsäuremethylester und Diazoessigmethylester.)



Dieses Additionsprodukt wurde hauptsächlich zur Gewinnung der *trans* 1.2 Trimethyldicarbonsäure dargestellt. Die Addition vollzieht sich, wie auch Buchner angiebt, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Meist tritt Selbsterwärmung ein, namentlich bei grösseren Partien kann sie sich bis zum Aufkochen steigern. Um gute Ausbeute zu erzielen, ist es günstig, die Temperatur steigen zu lassen, so lange man noch ohne Beschwerde das Kölbchen mit der Hand berühren kann, dann abzukühlen u. s. f. Nach gewöhnlich 3—4 Tagen beginnt das Additionsprodukt auf Aussaat sich in glasglänzenden Prismen abzuscheiden. Früher ausgesäte Kristalle lösen sich wieder unter Gasentwicklung. Nach Auswaschen mit Aether ist der Ester rein. Schmelzpunkt 94°. Ich erhielt so aus 115.7 gr Acrylsäureester und 133.4 gr Diazoessigmethylester 131.2 gr Additionsprodukt.

Nachdem der Ester schon von Buchner²⁾ näher beschrieben war, untersuchte ich noch das Verhalten bei Destillation des Silbersalzes und einigen anderen Punkten.

Pyrazol aus Pyrazolindicarbonsäureester.

3 gr Pyrazolindicarbonsäuremethylester wurden in Methylalkohol gelöst mit methylalkoholischem Kali verseift. Nach

1) Buchner, Ber. XXIII, 701. Habil.-Schrift 1891, S. 38.

2) l. c.

mehrstündigem Stehen wird das abgeschiedene Kalisalz abgesaugt. Es ist fein kristallinisch und äusserst hygroskopisch. Zur Darstellung des Silbersalzes wurde es alsdann in Wasser gelöst, mit wenigen Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt, um eine Ersetzung des Wasserstoffs der Imidogruppe durch Silber zu verhindern¹⁾, und mit Silbernitrat ausgefällt. Das Silbersalz fällt als weisser flockiger Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen zusammenballt und bei gelindem Erhitzen Bräunung erleidet. Das Salz wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Thonteller im Vacuum getrocknet. Beim Stehen verliert es seine Farbe nur wenig.

Die Destillation des Salzes geschah nach der Methode von Koenigs.²⁾

2.2 gr Silbersalz wurden mit der 10 fachen Menge ausgeglühten Thonkachelpulvers unter Ueberleiten von Kohlensäure destilliert. Im kälteren Teile des Rohrs scheidet sich ein geringes Destillat in Oeltröpfchen ab, die bald erstarren zu farblosen Nadelchen. Dasselbe erwies sich als Pyrazol auf Grund der verschiedenen charakteristischen Reaktionen und zeigte auch den eigenartigen Geruch des Körpers. Ein Teil in Ligroin (90—100°) gelöst, kristallisiert daraus in spröden prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 69—70°.

Das Pikrat fiel in aetherischer Lösung auf Zusatz von Pikrinsäureätherlösung in schönen gelben Nadelchen aus, die den Schmelzpunkt 159—160° zeigten.

Die Quecksilberchloridverbindung scheidet sich in wässriger Lösung als schwerer weisser Niederschlag ab. Vergl. hiezu Balbiano³⁾, Buchner.⁴⁾

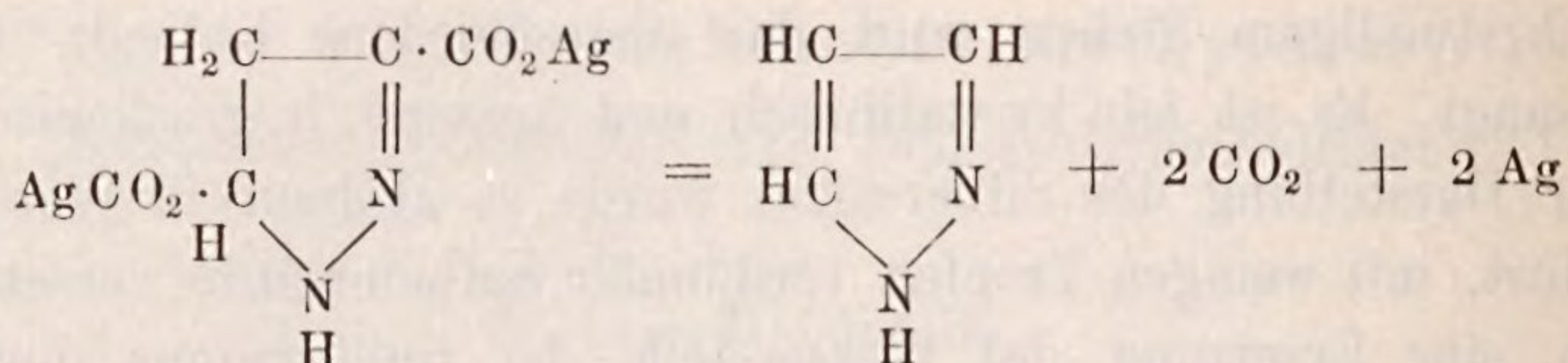
Die Reaktion dürfte folgendermassen verlaufen:

1) l. c. S. 40.

2) Ber. XVI, 2153 Anm.

3) Ber. XXIII, 1106.

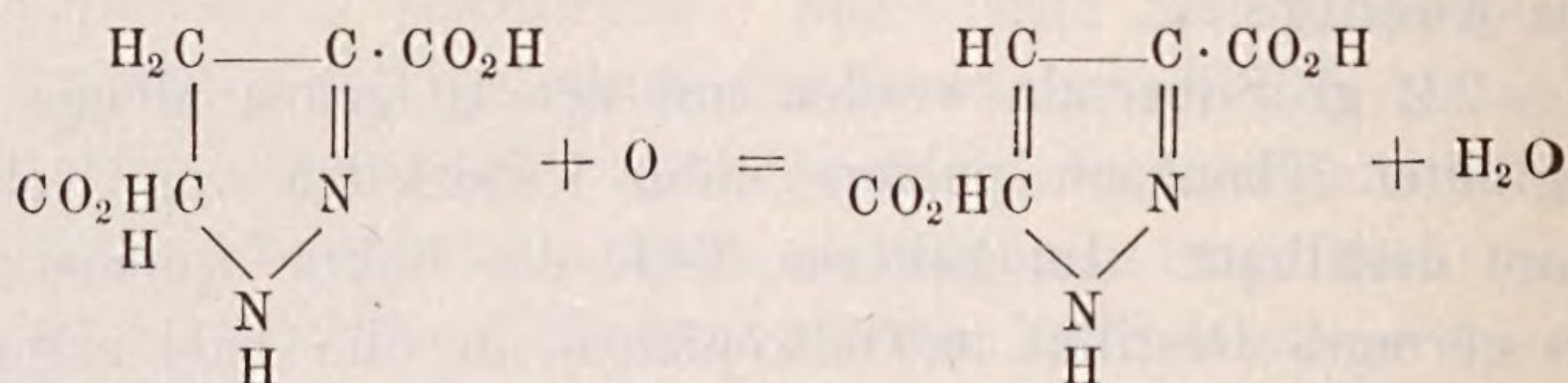
4) Habil.-Schrift 1891, S. 31, 32. Ber. XXII, 2165.



Zur Darstellung des Pyrazols eignet sich dieselbe nicht.

Oxydation der Pyrazolindicarbonsäure.

Gemässigte Oxydation der Pyrazolindicarbonsäure sollte zu einer Pyrazoldicarbonsäure führen, gemäss folgender Gleichung:



Es ergab sich jedoch bei Ausführung der Operation ein Gemenge von Di- und Monocarbonsäure, deren vollständige Trennung nicht recht gelang.

Je 5 gr des Pyrazolindicarbonsäuremethylesters wurden durch Kochen mit 12 gr Natronlauge und 25 gr Wasser verseift, und nach dem Erkalten und Ansäuern mit 14 gr Schwefelsäure, dem doppelten der berechneten Menge, in die saure Lösung in kleinen Portionen frisch gefällter Braunstein eingetragen, so lange sich derselbe noch löste. Es trat etwas Selbsterwärmung und Kohlensäureentwicklung ein. Nach eintägigem Stehen wird die vom ungelösten Braunstein abfiltrirte und mit schwefliger Säure entfärbte Lösung neutralisiert, alsdann mit Schwefelsäure (1 : 1) in kleinen Zusätzen von 0.5 bis 1 ccm angesäuert und jedesmal ausgeäthert, so dass etwa 6—7 Fraktionen erhalten wurden, die beim Verdampfen weisse Rückstände hinterliessen. Dieselben schmolzen teilweise bei

240—250°, teils bei 208—210°. Ersteres sprach für Dicarbonsäure, letzteres für Monocarbonsäure.

So gab eine der letzteren Fraktionen nach dreimaligem Umkristallisieren aus Aether bei einer Stickstoffbestimmung folgende Zahlen:

0.0702 gr Substanz gaben 15.4 ccm feuchten Stickstoff bei 7° und 714.6 mm B.

Berechnet für $C_5H_4N_2O_2$

N = 25 %

Gefunden

N = 24.79 %.

(Für Dicarbonsäure würde sich N = 17.95% berechnen, so dass also ziemlich reine Monosäure vorlag.)

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Essigäther, ziemlich in Aether, schwer in Chloroform, Benzol, unlöslich in Ligroin. Aus allen Solventien zeigt sie nur geringes Kristallisationsvermögen.

Bei raschem Erhitzen in kleinen Portionen von etwa 0.1 gr sublimiert sowohl der niedriger schmelzende Körper, wie auch der höher schmelzende, letzterer unter Gasentwicklung, in feinen weissen Nadelchen, die bei 208—210° schmelzen, also auch vermutlich Monosäure vorstellen. Eine hiermit ausgeführte Stickstoffbestimmung gab freilich auch ein nur annäherndes Resultat.

0.0952 gr Substanz gaben 21.3 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 718.45 mm B.

Berechnet für $C_5H_4N_2O_2$

N = 25 %

Gefunden

N = 24.17 %.

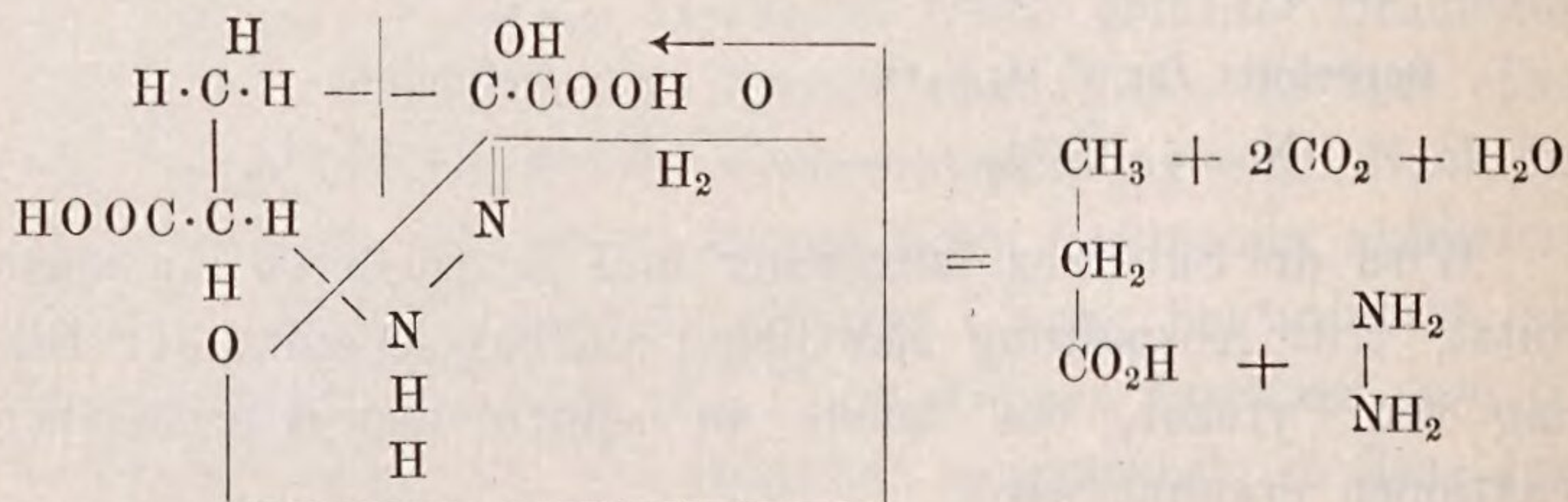
Wird die Substanz langsamer und in grösseren Portionen erhitzt, tritt Abspaltung sämtlicher Carboxyle ein unter Bildung von Pyrazol, das leicht an seinen charakteristischen Reaktionen erkannt wird.

Die bei einer Oxydationspartie erhaltenen Fraktionen zeigten vorwiegend den der vermutlichen Dicarbonsäure ent-

sprechenden Schmelzpunkt von 240—250°. Eine Reinigung derselben gelang, wenn auch mit grossen Verlusten, mit Hilfe des Manganoxydulsalzes, das sich durch Zusatz von Manganchlorür zur neutralen Lösung der Säure in kleinen harten Kristallen langsam abscheidet. Dasselbe wurde durch Erwärmen mit Schwefelammon zersetzt, und aus dem eingeeengten Filtrat kristallisierte nach dem Ansäuern die Säure in feinen sternförmig gruppierten Nadelchen aus, die zweimal aus Wasser umkristallisiert bei 287° unter Zersetzung schmolzen. Es muss also in dem Ausgangsprodukt wieder ein ziemliches Gemenge vorgelegen haben. Möglicherweise ist diese Säure identisch mit der weiter unten beschriebenen Dicarbonsäure aus Bibrompropionsäureester und Diazoessigester.

Aufspaltung des Pyrazolindicarbonsäuremethylesters.

Bei Behandlung des Pyrazolintricarbonsäureesters mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme hatte Buchner¹⁾ einmal unter einer Reihe von Versuchen neben Hydrazinsulfat und Kohlensäure, den gewöhnlichen Spaltungsprodukten, auch Bernsteinsäure isolieren können. Wie hier eine Dicarbonsäure, sollte beim Pyrazolindicarbonsäureester eventuell Propionsäure sich bilden, nach folgender Gleichung:



1) Habil.-Schrift 1891, S. 18 ff.

Der Nachweis derselben war jedoch bisher nicht geglückt.

Der Versuch wurde nochmals ausgeführt, indem 1 gr des Esters mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure übergossen im Wasserdampfstrom ca. fünfviertel Stunden lang destilliert wurde. Der gegen Schluss der Operation braunrot gefärbte Kolbenrückstand wurde auf die Hälfte eingeeengt und schied beim Erkalten weisse glänzende Blättchen ab, die als Hydrazinsulfat erkannt wurden. Dasselbe war schwer löslich in Wasser, schmolz bei 254° , reduzierte Fehling'sche Lösung und liess sich durch Schütteln mit Benzaldehyd in Benzalazin vom Schmelzpunkt 93° überführen.¹⁾ Die vom Hydrazinsulfat abfiltrierte braunrote Lauge hinterliess beim Eindunsten einen dunklen öligen Rückstand, aus dem jedoch kein kristallisierender Körper sich abschied.

Im Destillat konnten auch diesmal keine Fettsäuren, speciell Propionsäure identifiziert werden.

2. Phenylacetylpyrazolindicarbonsäure-Aethylester.

(Benzalacetessigester und Diazoessigester.)

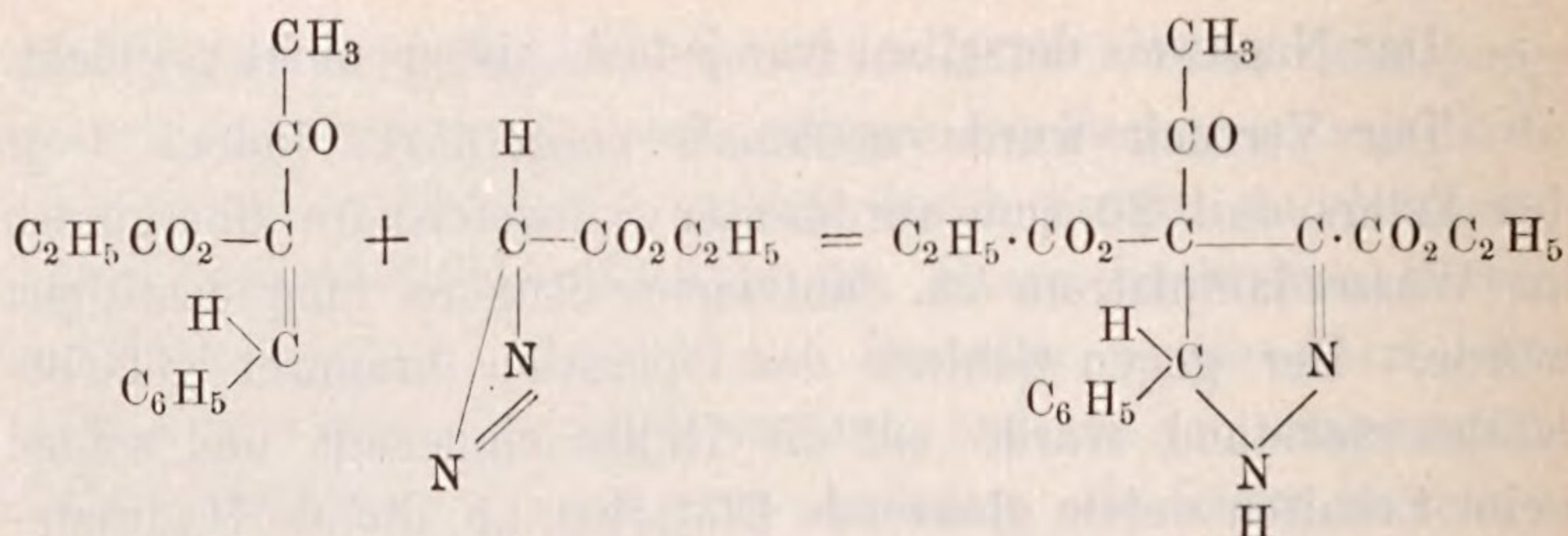
Der hiezu nötige Benzalacetessigester wurde nach den Angaben von Claisen²⁾ dargestellt durch Einleiten gasförmiger Salzsäure bis zur Sättigung in ein Gemisch von Benzaldehyd und Acetessigester. Er bildete schöne spröde, etwas gelblich gefärbte Kristalle vom Schmelzpunkt $58.5-59^{\circ}$.

Zur Ausführung der Addition bewährte sich der folgende Weg:

Der feingepulverte Benzalacetessigester wurde mit der, der Gleichung:

1) Curtius, Jay. Journ. pr. Chem. 39, 27 ff.

2) Ber. XIV, 347. Ann. 218, 177.



entsprechenden Menge Diazoessigester übergossen und am Rückflusskühler im Oelbad drei, höchstens vier Tage lang erwärmt. Man liess die Temperatur langsam von 50—60°, schliesslich bis 75° steigen und hielt sie auf letzterem Punkte mindestens einen Tag lang. Die Reaktion vollzieht sich sehr glatt, fast ohne Gasentwicklung. Am ersten Tage nach dem Erkalten scheidet sich noch unveränderter Benzalacetessigester aus, der sich durch die Rotfärbung in concentrirter Schwefelsäure identifizieren lässt. Ebenso erhält man mit Alkohol und Salzsäure Reaktion auf unveränderten Diazokörper. Nach dem zweiten Tage sind die Reaktionen nur noch schwach, das Produkt ist dickölig; und nach Schluss des dritten (selten war längeres Erwärmen erforderlich), erstarrte das Ganze zu einer festen Kristallmasse, die durch wenig anhaftende Lauge etwas gelblich gefärbt ist. Auf Thonteller gestrichen, würde das Produkt rein weiss. Die Ausbeuten an der rohen Verbindung sind fast quantitativ. (So lieferten z. B. 28.5 gr Benzalacetessigaethylester + 15 gr Diazoessigaethylester 41 gr Additionsprodukt.)

Durch Umkristallisiren aus Ligroin (Siedepunkt 60—90°) ist der Körper rein und zeigt den scharfen Schmelzpunkt 76°.

Zur Analyse wurde ein zweites Mal aus Ligroin kristallisiert und im Vacuum getrocknet. Die Verbrennung bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

- I. 0.2712 gr Substanz gaben 0.6074 CO₂ und 0.1540 H₂O,
- II. 0.2097 gr Substanz gaben 0.4721 CO₂ und 0.1227 H₂O,

- III. 0.2591 gr Substanz gaben 0.5821 CO₂ und 0.1435 H₂O,
 IV. 0.2289 gr Substanz gaben 17.5 ccm feuchten Stickstoff
 bei 16° und 714.4 mm B.

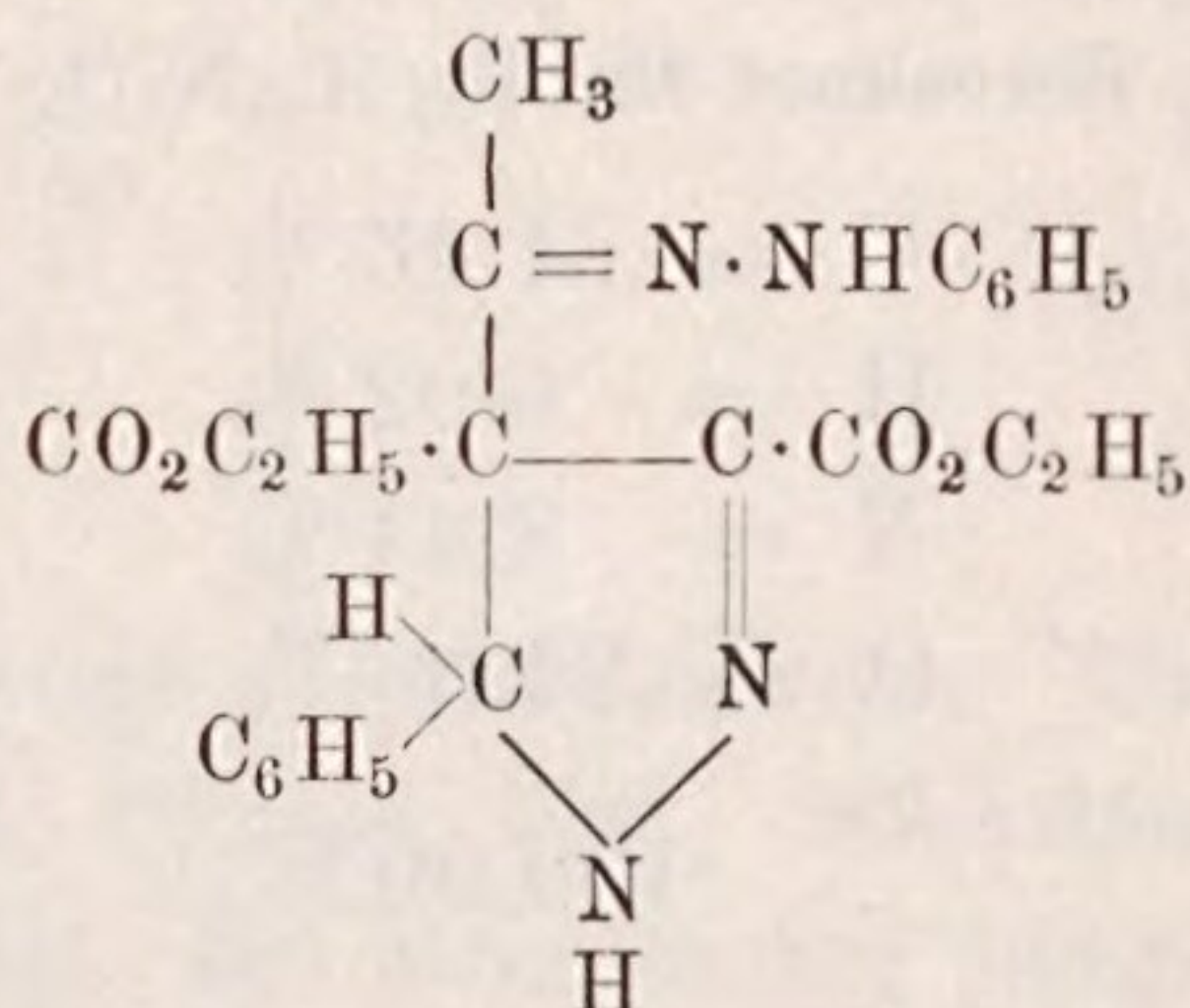
Berechnet für C₁₇H₂₀N₂O₅

$$\begin{aligned} \text{C} &= 61.46 \% \\ \text{H} &= 6.02 \% \\ \text{N} &= 8.44 \% \\ \text{O} &= 24.08 \% \\ \hline &100.00 \% \end{aligned}$$

Gefunden	I.	II.	III.	IV.
C =	61.09 %	61.39 %	61.27 %	—
H =	6.31 %	6.49 %	6.15 %	—
N =	—	—	—	8.38 %.

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essig-äther, ziemlich schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Aus Ligroin wird er in prächtigen weissen, spröden, oft mehrere Centimeter langen, zu Büscheln vereinigten flachen Nadeln erhalten. In kochendem Wasser schmilzt er zu einem gelblichen Oel. In Wasser suspendiert giebt der Körper mit Silbernitrat keinen Niederschlag; erst Zusatz von Ammoniak ruft eine gelbe flockige Füllung hervor, die im Ueberschuss leicht löslich ist und beim Kochen unter Spiegelbildung zer-
 setzt wird. Permanganat in alkalischer Lösung wird entfärbt. Kochen mit Natronlauge führt unter Abspaltung der Acetyl-
 gruppe zu einer Phenylpyrazolindicarbonsäure. Die Acetyl-
 gruppe lässt sich nachweisen durch Bildung eines Phenyl-
 hydrazons. Beim Erhitzen des Esters für sich wird der Stick-
 stoff abgespalten und man erhält ein schön kristallisierendes
 Produkt, das jedoch nicht der eigentlich zu erwartende Tri-
 methylenabkömmling zu sein scheint.

Phenylacetylpyrazolindicarbonsäureaethylester-
phenylhydrazon.



Je 5 gr des Additionsproduktes werden in möglichst wenig 50 % Alkohol heiss gelöst (so dass die Lösung beim Erkalten klar bleibt) und mit 1.75 gr (1 Molekül) Phenylhydrazin versetzt, umgeschüttelt und stehen gelassen. Die anfänglich klare Lösung trübt sich nach einigen Stunden milchig und scheidet ein bräunliches Oel ab, das nach zwei bis drei Tagen kristallinisch erstarrt. Die Kristalle werden abgesaugt und mit wenig 50 % Alkohol gewaschen. Das Produkt ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig, ziemlich schwer in Aether, unlöslich in Ligroin.

Der Körper ist dimorph, je nach dem betreffenden Lösungsmittel. Aus Alkohol wird er in feinen weissen verfilzten Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 135—136°, aus Aether mit Ligroin gefällt bildet er glänzende weisse Blättchen, die bei 110—111° schmelzen. Letztere Lösung ist ziemlich unbeständig. Sie bräunt sich sehr bald; lässt man die Kristalle mit der Lauge länger stehen, gehen sie wieder in Lösung und beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein rotbraunes Oel, aus dem sich kein reiner Körper mehr isolieren lässt.

Durch Umkristallisieren aus dem betreffenden Lösungsmittel lässt sich eine Form in die andere überführen. So

wurde das Produkt einer Darstellung zur Hälfte aus 50 % Alkohol (a), zur Hälfte aus Aether mit Ligroin umkristallisiert (b):

a) Schmelzpunkt 135/136°, b) 110/111°.

Wurde nun a) aus Aether mit Ligroin gefällt, zeigte es den Schmelzpunkt 110/111°, umgekehrt b) aus 50 % Alkohol schmolz bei 135/136°.

Analysen beider Produkte bestätigen die gleiche Zusammensetzung:

I—III. Dreimal aus 50 % Alkohol umkristallisiert, getrocknet im Vacuum. Schmelzpunkt 135/136°.

IV. Zweimal aus Aether mit Ligroin gefällt, getrocknet im Vacuum. Schmelzpunkt 110/111°.

I. 0.1632 gr Substanz gaben 0.3900 CO₂ und 0.0933 H₂O.

II. 0.1210 gr Substanz gaben 13.9 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 719.5 mm B.

III. 0.1634 gr Substanz gaben 19.5 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 718.9 mm B.

IV. 0.1268 gr Substanz gaben 0.3035 CO₂ und 0.0774 H₂O.

Berechnet für C₂₃H₂₆N₄O₄

C = 65.41 %

H = 6.16 %

N = 13.27 %

O = 15.16 %

100.00 %.

Gefunden	I.	II.	III.	IV.
C =	65.17 %	—	—	65.28 %
H =	6.35 %	—	—	6.78 %
N =	—	13.01 %	13.51 %	—

Eine Prüfung des chemischen Verhaltens beider, den Analysen nach also gleich zusammengesetzter Körper ergab

auch darin völlige Uebereinstimmung. Concentrierte Schwefelsäure giebt mit beiden in der Kälte eine rote, beim Erwärmen braun werdende Lösung, deren Farbe auf Wasserzusatz in gelb übergeht. Concentrierte Salpetersäure löst kalt mit gelber Farbe; daraus fällt Wasser ein gelbes flockiges Nitroprodukt. Concentrierte Salzsäure löst beide kalt schwer, warm ziemlich leicht. Kalte Natronlauge zeigt keine Einwirkung. Das aus Alkohol erhaltene Produkt bleibt auch beim Erwärmen unverändert, das andere ballt sich infolge des niedrigeren Schmelzpunkts zu gelblichen Massen zusammen. Gegen Wasser ist das Verhalten wie gegen Natronlauge. Kupferacetat in wässriger wie alkoholischer Lösung wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme ein; Essigsäureanhydrid löst beide in der Kälte, beim Erwärmen tritt gelbrote Färbung ein. — Nach diesen Ergebnissen, welche die Körper als chemisch identisch erscheinen lassen, dürfte wohl nur eine durch die verschiedene Kristallform bedingte Isomerie vorliegen. Stereochemische Isomerie, wie sie Fehrlin und Krause¹⁾ bei den Hydrazonen der Orthophenylglyoxylsäure, ferner Hantzsch und Krafft²⁾ bei denen des Anisylphenylketons beobachteten, ist ausgeschlossen, da in diesen Fällen viel energischere Mittel zur Ueberführung der einen Form in die andere erforderlich sind.

Auch die von v. Baeyer und Noyes³⁾ bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das p-Diketohexamethylen beobachteten Erscheinungen, Uebergang des Hydrazons in die Hydrazoverbindung und infolge davon Oxydierbarkeit zur Azoform sind für unsern Fall nicht einschlägig, da sich dann im Verhalten gegen Kupferacetat wie gegen Essigsäureanhydrid Unterschiede hätten zeigen müssen.

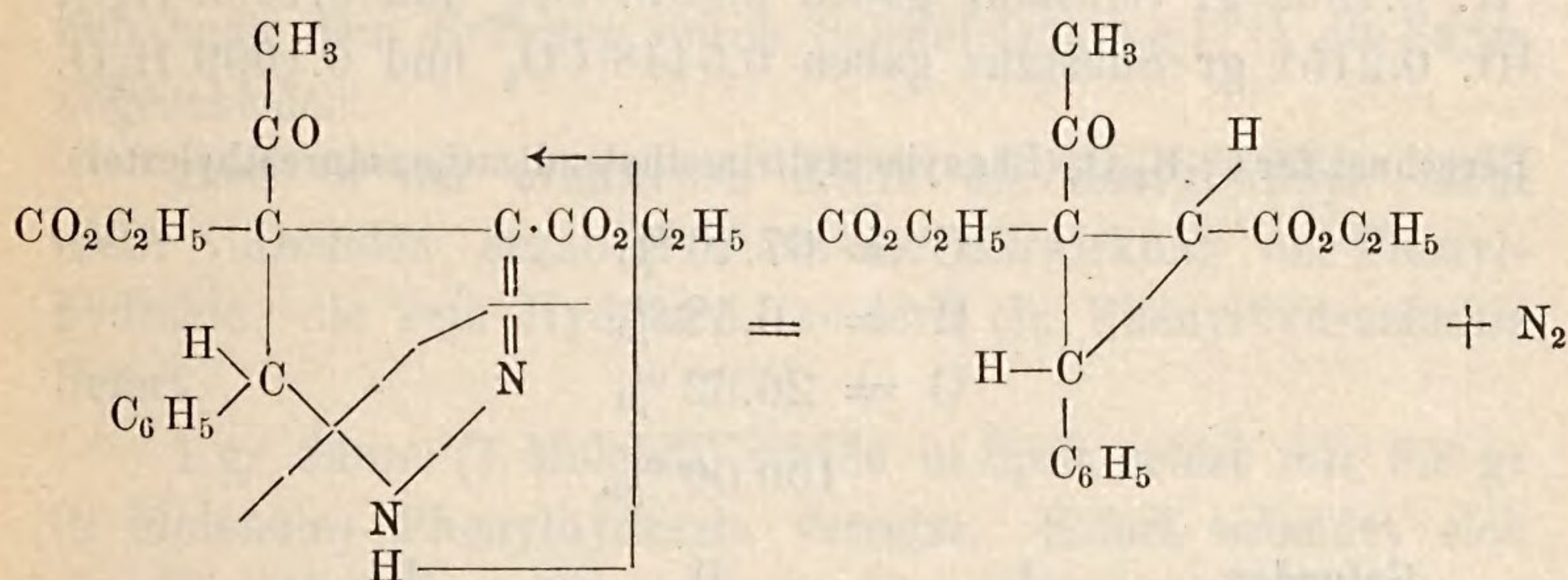
1) Ber. XXIII, 1574, 3617.

2) Ber. XXIV, 3525.

3) Ber. XXII, 2173.

Stickstoffabspaltung aus dem Additionsprodukt.

Analog dem bisher bei den Pyrazolinderivaten beobachteten Verhalten beim Erhitzen für sich sollte auch der Phenylacetylpyrazolindicarbonsäureester bei gleicher Behandlung seinen Stickstoff abgeben und unter Schliessung der Kohlenstoffbindung in ein Trimethylanderivat übergehen:



Man durfte so die Bildung eines Phenylacetyltrimethylen-dicarbonsäureesters erwarten.

10 gr Additionsprodukt wurden im Metallbad im Fraktionskölbchen langsam erhitzt. Gegen 165° begann die Gasentwicklung; die Temperatur wurde jede 1/4 Stunde um 10° gesteigert und schliesslich 30 Minuten auf 200—210° gehalten. Die Gasentwicklung war beendet; ein dunkelbraunes Oel blieb zurück, das im Vacuum fraktioniert wurde:

I.	—220°	25 mm Druck	0.6 gr	} gelbe Oele
II.	220—230°	25 mm Druck	1.6 gr	
III.	230—242°	25 mm Druck	5.6 gr	
			7.8 gr	

Fraktion III erstarrte nach Berührung mit einem Glasstab, I und II auf Aussaat. Auf Thonteller erhielt man feine weisse Nadelchen, die sich äusserst leicht in Aether und Alkohol lösten, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser. Aus Aether wurden prächtige, anscheinend mono-

symmetrische, farblose, stark glänzende Tafeln erhalten. Schmelzpunkt 101° .

Der Körper war stickstofffrei. Drei Analysen ergaben folgende Zahlen; I und II einmal aus Aether, III zweimal aus Aether umkristallisiert, Vacuum trocken:

I. 0.1905 gr Substanz gaben 0.4831 CO_2 und $0.0944 \text{ H}_2\text{O}$,
 II. 0.1962 gr Substanz gaben 0.4977 CO_2 und $0.1005 \text{ H}_2\text{O}$,
 III. 0.2151 gr Substanz gaben 0.5448 CO_2 und $0.1099 \text{ H}_2\text{O}$.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (Phenylacetyltrimethyldicarbonsäureäthylester).

$$\begin{aligned} \text{C} &= 67.10 \% \\ \text{H} &= 6.58 \% \\ \text{O} &= 26.32 \% \\ \hline &100.00 \% \end{aligned}$$

Gefunden	I.	II.	III.
C =	69.16 %	69.18 %	69.08 %
H =	5.51 %	5.69 %	5.68 %

Hiernach liegt also der erwartete Trimethylenabkömmling nicht vor; es muss vielmehr eine compliziertere Reaktion eingetreten sein, da die Analysen auch mit Produkten, in denen eine Acetylgruppe oder Carboxylgruppe abgespalten oder Anhydridbildung eingetreten wäre, nicht in Einklang zu bringen sind. —

Phenylhydrazin wirkt beim Erwärmen auf die Substanz unter starker Ammoniakentwicklung und Bildung gelber Kristalle ein, die sich jedoch schon beim Umkristallisieren zersetzen. Durch Verseifen mit Natronlauge oder alkoholischer Kalilauge wurde eine aus Aether in flachen weissen Blättchen kristallisierende Säure erhalten. Die weitere Untersuchung steht noch aus.

Verseifung des Additionsproduktes.

a) Phenylhydrazinsalz der Säure und Nachweis der abgespaltenen Acetylgruppe.

Zur Verseifung wurde der Phenylacetylpyrazolindicarbonsäureester mit der doppelten Menge kochender Natronlauge und ebensoviel Wasser behandelt und 2 $\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler bis zur völligen Lösung zum Sieden erhitzt, endlich nach dem Erkalten durch Schwefelsäure (1:1) die Säure abgeschieden.

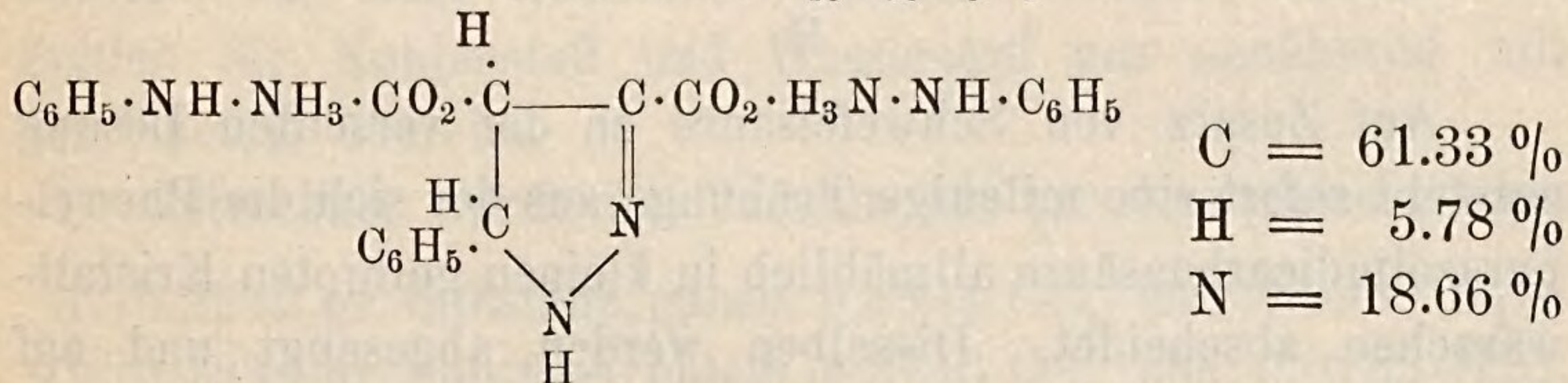
Dass in der erhaltenen Säure die Acetylgruppe nicht mehr vorhanden, ergab sich aus der Einwirkung von Phenylhydrazin, die kein Hydrazon, sondern ein Phenylhydrazinsalz liefert.

1 gr Säure (1 Molekül) wurde in Sprit gelöst mit 0.8 gr (2 Moleküle) Phenylhydrazin versetzt. Sofort scheidet sich ein kristallinischer Körper aus; durch mässiges Erwärmen wird die Fällung noch vermehrt, so dass beim Erkalten die ganze Masse einen festen Brei von gelblichen Kristallen bildet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Sprit lag der Schmelzpunkt constant bei 138°. Eine Elementaranalyse gab folgende Ziffern:

I. 0.1822 gr Substanz gaben 30.7 ccm feuchten Stickstoff bei 9.5° und 702.7 mm B.

II. 0.1928 gr Substanz gaben 0.4312 CO₂ und 0.1053 H₂O.

Berechnet für C₂₃H₂₆N₆O₄ =



Gefunden	I.	II.
C =	—	61.00 %
H =	—	6.07 %
N =	18.68 %	—

Natronlauge zersetzt das Salz schon in der Kälte; Fehling'sche Lösung wird kalt sofort reduziert.

Versuche, nach der Methode, die E. Fischer¹⁾ mit Erfolg bei den verschiedenen Säuren der Zuckergruppe angewandt, zu dem Hydrazide zu gelangen, führten gleichfalls zu dem eben beschriebenen Salze.

Nachweis der Acetylgruppe.

Die von der Säure abfiltrierte Mutterlauge wurde mit Wasserdampf behandelt, bis das Destillat nicht mehr sauer übergang. Dasselbe wurde sodann mit Soda neutralisiert, eingengt und mit Silbernitrat ausgefällt. Es schied sich ein voluminöses Silbersalz in schönen weissen Blättchen ab, das aus kochendem Wasser umkristallisiert nach einer Silberbestimmung sich als Silberacetat erwies.

0.2221 gr Substanz gaben beim Glühen 0.1426 Ag.

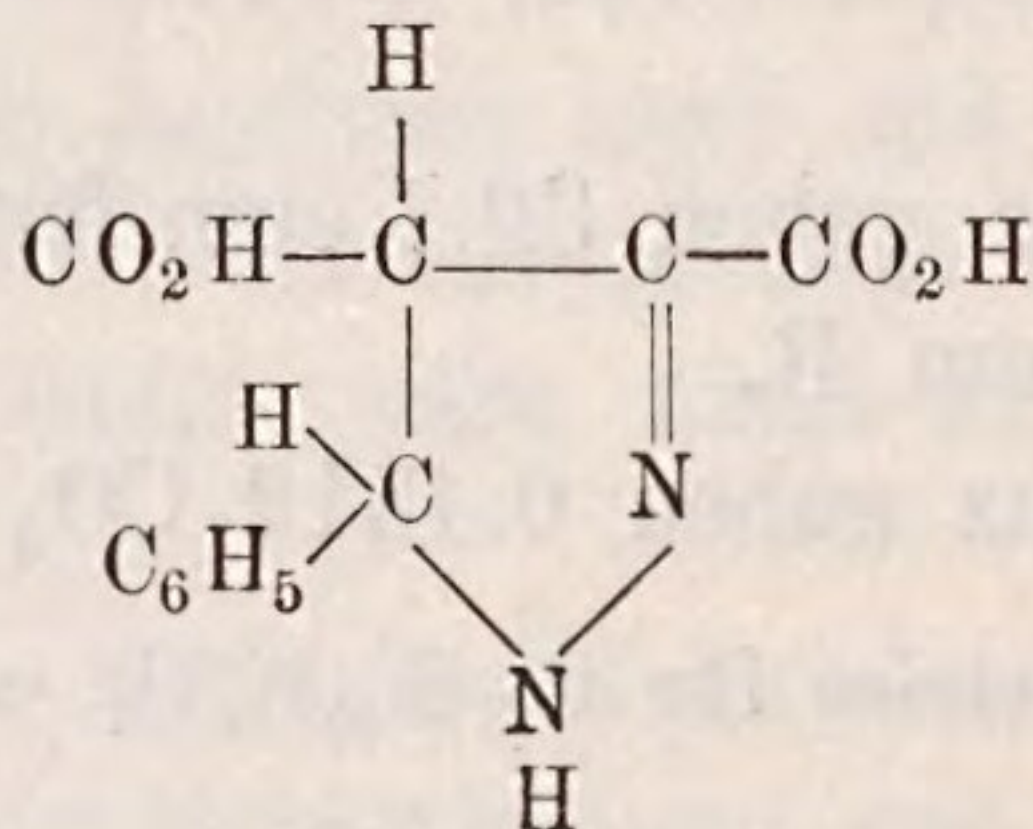
Berechnet für $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

Gefunden

Ag = 64.67 %

64.21 %

b) Phenylpyrazolindicarbonsäure.



Auf Zusatz von Schwefelsäure zu der verseiften Lösung entsteht sofort eine milchige Trübung, aus der sich die Phenylpyrazolindicarbonsäure allmählich in kleinen gelbroten Kristallwänzchen abscheidet. Dieselben werden abgesaugt und auf Thonteller getrocknet. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heissem Wasser, ziemlich in Aether, schwer in

1) Ber. XXII, 2730. Ber. XXIII, 2615.

Chloroform und Toluol, unlöslich in Ligroin. Am besten wird sie gereinigt durch Zusatz von Ligroin zu der ätherischen Lösung bis zur bleibenden Trübung, wodurch sie in kleinen blassgelben Wärschen erhalten wird, die aus feinen Nadeln bestehen. Dieselben schmelzen bei 159° unter völliger Zersetzung und Hinterlassung eines gelbbraunen nicht erstarrenden Oeles. Wasser erwies sich zum Umkristallisieren nicht geeignet, da schon nach kurzem Erhitzen Gelbfärbung und Zersetzung eintritt.

Aus Aether mit Ligroin gefällt enthält die Säure zwei Moleküle Kristallwasser, das bei ca. 14 tägigem Liegen im Vacuum entweicht.

- I. 0.7340 gr Substanz verlieren 0.0972 H_2O ,
- II. 1.0008 gr Substanz verlieren 0.1332 H_2O ,
- III. 0.9981 gr Substanz verlieren 0.1311 H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

$$2 \text{H}_2\text{O} = 13.33 \%$$

Gefunden	I.	II	III.
$\text{H}_2\text{O} =$	13.24 %	13.31 %	13.14 %.

Bei höherer Temperatur darf die Säure nicht getrocknet werden, da sie schon zwischen 95 und 100° teilweise Zersetzung erleidet. Sie ist im höchsten Grade schwer verbrennlich. Trotzdem schliesslich mit Bleichromat und Kaliumchromat im Rohr gemischt verbrannt wurde, stimmen die Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff nur annähernd mit der Theorie überein.

Getrocknet wurde im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz.

- I. 0.2242 gr Substanz gaben 0.4544 CO_2 und 0.0989 H_2O ,
- II. 0.1832 gr Substanz gaben 0.3746 CO_2 und 0.0782 H_2O ,
- III. 0.2140 gr Substanz gaben 0.4347 CO_2 und 0.0929 H_2O ,
- IV. 0.2010 gr Substanz gaben 22.4 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 713.7 mm B.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_4$

C = 56.41 %

H = 4.28 %

N = 11.97 %.

Gefunden	I.	II.	III.	IV.
C =	55.27 %	55.79 %	55.42 %	—
H =	4.90 %	4.76 %	4.82 %	—
N =	—	—	—	12.02 %

Trotz dieser wenig befriedigenden Ergebnisse darf aber die Zusammensetzung der Säure wie angenommen angesehen werden, nach den Analysenresultaten, die bei den verschiedenen Derivaten erhalten wurden, und namentlich auf Grund der gelungenen Ueberführung in Phenylpyrazol.

Salze.

Die Phenylpyrazolindicarbonsäure bildet wenig charakteristische Salze. Die neutrale Ammonsalzlösung liefert mit Silbernitrat einen weissen amorphen Niederschlag, der sich beim Kochen bräunt. Leicht löslich in Ammoniak.

2 Silberbestimmungen bestätigen das Vorliegen eines neutralen Salzes.

Es wurde bei 100—105° getrocknet.

I. 0.1667 gr Substanz gaben beim Glühen 0.0801 Ag.

II. 0.1820 gr Substanz gaben beim Glühen 0.0877 Ag.

Berechnet für $C_{11}H_8N_2O_4Ag_2$

Gefunden

I.

II.

Ag = 48.21 %

48.05 % 48.19 %.

Das Kalksalz wird aus der neutralen Ammonsalzlösung weiskristallinisch erhalten, ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und kristallisiert daraus mit fünf Molekülen Kristallwasser. Dies wurde geschlossen aus der Kalkbestimmung des wasserhaltigen Salzes, da das Kristallwasser erst

bei 120° entweicht, andererseits das Salz sich bei dieser Temperatur stark bräunt und Zersetzung erleidet, während bei niedrigerer Temperatur keine Gewichtsconstanz erzielt werden konnte.

I. 0.1513 gr lufttrockener Substanz gaben beim Glühen
0.0234 CaO = 0.0167 Ca.

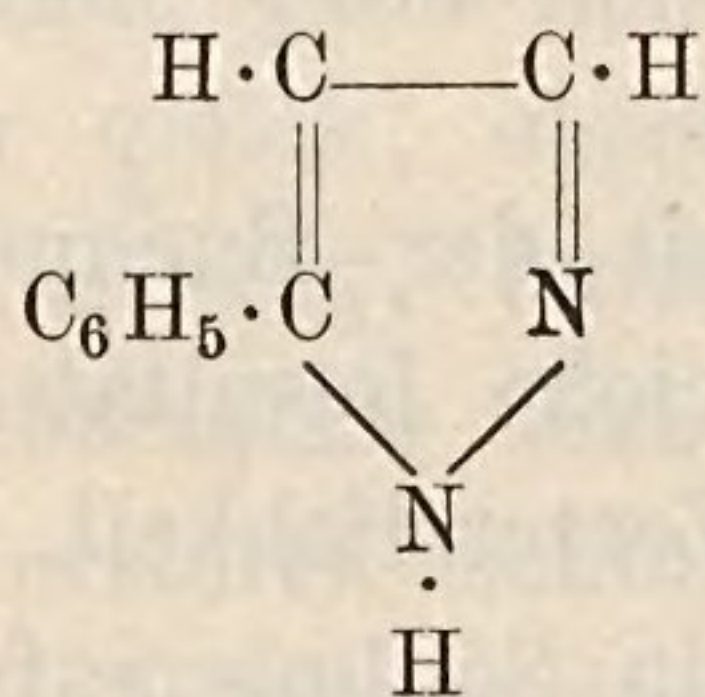
II. 0.1583 gr lufttrockener Substanz gaben beim Glühen
0.0249 CaO = 0.0178 Ca.

Berechnet für $C_{11}H_8N_2O_4Ca + 5H_2O$	Gefunden	
	I.	II.
Ca = 11.05 %	11.04 %	11.25 %.

Das Cadmiumsalz ist weiss, amorph, in viel heissem Wasser löslich, das Zinksalz gelbweiss, flockig, das Bleisalz weiss, amorph, unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser; das Kupfersalz schmutziggrün, amorph, das Quecksilber- und Baryumsalz weiss, amorph.

Destillation des Silbersalzes.

Phenylpyrazol.



3 gr des bei 100—105° getrockneten Silbersalzes wurden nach der Methode von Koenigs mit Thonkachelpulver gemengt im Kohlensäurestrom destilliert. Es wurden 0.7 gr eines Körpers erhalten, der sich im kälteren Teile des Rohrs teils in Nadeln, teils als feste kristallinische Masse absetzte. Zweimal umkristallisiert aus der vierzigfachen Menge heissen Alkohols erhielt man ihn beim Einengen der Lösung auf ein Drittel in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 228°.

Eine Stickstoffbestimmung gab das erwartete Resultat:

0.1207 gr Substanz, Vacuum trocken, gaben 20.9 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 723 mm B.

Berechnet für $C_9H_8N_2$

N = 19.45 %

Gefunden

19.54 %

Mit concentrirter Salzsäure einige Zeit gekocht erhielt man ein salzsaures Salz in schönen weissen Nadeln.

Das vorliegende Phenylpyrazol ist identisch mit dem vor einiger Zeit von Buchner¹⁾ und Dessauer²⁾ aus der 3 Phenyl 4.5 Pyrazolindicarbonsäure erhaltenen, dessen Verhalten mit obigem übereinstimmt. Isomer ist es mit dem aus Phenylpropiolsäureester und Diazoessigester³⁾ gewonnenen, sowie mit dem am Stickstoff phenylierten Körper von Balbiano⁴⁾ und Knorr und Laubmann.⁵⁾

Schmelzen der Säure mit Resorcin.

Wurde die Säure mit der doppelten Menge Resorcin eine halbe Stunde auf 150° erhitzt, so resultierte unter Gasentwicklung eine braune Schmelze, die in ammoniakalischer Lösung starke grüne Fluorescenz zeigte. Beim Erhitzen auf 100° blieb dieselbe aus.

Parallelversuche mit der Buchner-Dessauer'schen Säure angestellt gaben das gleiche Resultat in beiden Fällen.

Bei der leichten Zersetzlichkeit der Säuren dürfte aus dieser Reaktion kaum ein Schluss auf die Stellung der Carboxyle gezogen werden.

Bei 150° wird, wie aus der Gasentwicklung zu entnehmen ist, die unveränderte Säure nicht mehr funktionieren, während die Temperatur von 100° für den Eintritt der Reaktion wohl noch zu niedrig ist.

1) Habil.-Schrift 1891, S. 75 ff.

2) Dissert., Basel 1892, S. 31/32.

3) Buchner, Habil.-Schrift 1891, S. 37.

4) Gazzetta chim. ital. 17, 777.

5) Ber. XXII, 180.

Das weitere Verhalten der Phenylpyrazolindicarbonsäure ist folgendes:

Permanganat wird in alkalischer Lösung in der Kälte momentan reduziert.

Brom wird unter geringer Bromwasserstoffentwicklung absorbiert. Das so erhaltene Bromprodukt schmilzt aus Wasser umkristallisiert bei 240—241°.

Beim Kochen mit Acetylchlorid löst sich die Säure leicht unter Chlorwasserstoffentwicklung bei Wasserbadtemperatur. Nach Abdampfen des überschüssigen Acetylchlorids hinterbleibt ein klarer gelber Syrup, der nach mehrwöchigem Stehen zu einer blassgelben Masse erstarrt.

Zink und Eisessig reduzieren und liefern ein leicht lösliches, nicht recht zu charakterisierendes Produkt.

Die Isomerie der von mir erhaltenen Säure mit der Buchner-Dessauer'schen ist in der Einleitung schon behandelt worden, und will ich hier nur kurz noch die Haupteigenschaften beider zusammenstellen.

Die Säure von Buchner-Dessauer schmilzt bei 178°, die meinige bei 159°, beide unter Zersetzung. Die Löslichkeit ist bei beiden ziemlich gleich, ebenso das Verhalten beim Kochen der wässerigen Lösung, ferner gegen Acetylchlorid, bei Destillation des Silbersalzes und der Resorcinschmelze. Das Bromprodukt der ersteren schmilzt bei 227°, das der meinigen bei 240/241°, Permanganat wird von jener erst nach einiger Zeit, von dieser momentan entfärbt.

Versuche, aus dem Phenylacetylpyrazolindicarbonsäureester durch Verseifung eine Säure zu erhalten, in der die Acetylgruppe noch vorhanden wäre, misslingen. Selbst ein so schwaches Verseifungsmittel wie 2¹/₂prozentige wässrige Kalilauge in der Kälte, mit deren Hilfe Ceresole¹⁾ zu der freien Acetessigsäure gelangt war, hatte keinen Erfolg.

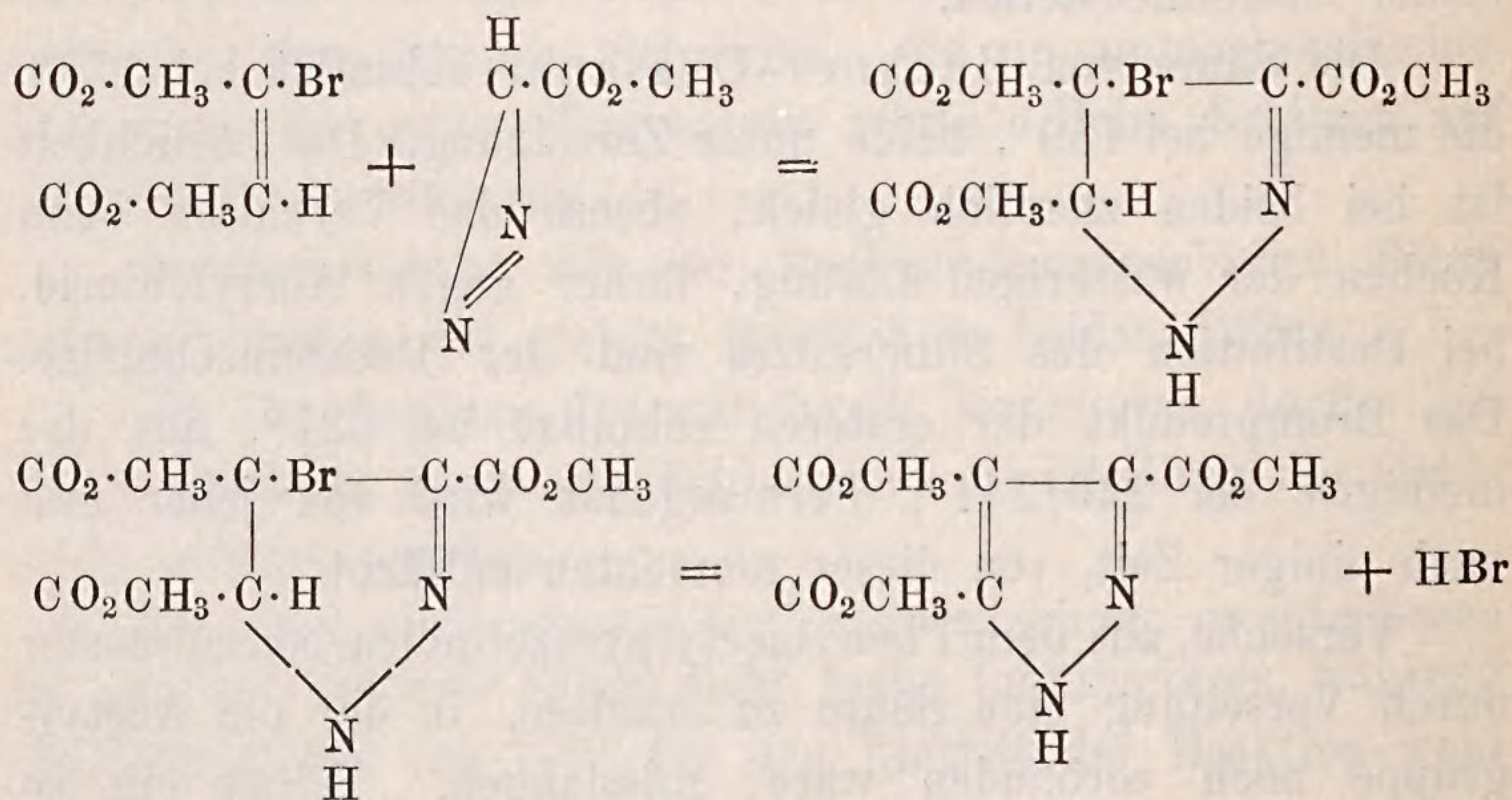
3) Ber. XV, 1871.

III. Teil.

Diazoessigester und halogensubstituierte gesättigte Fettsäureester.

a. Theoretisches.

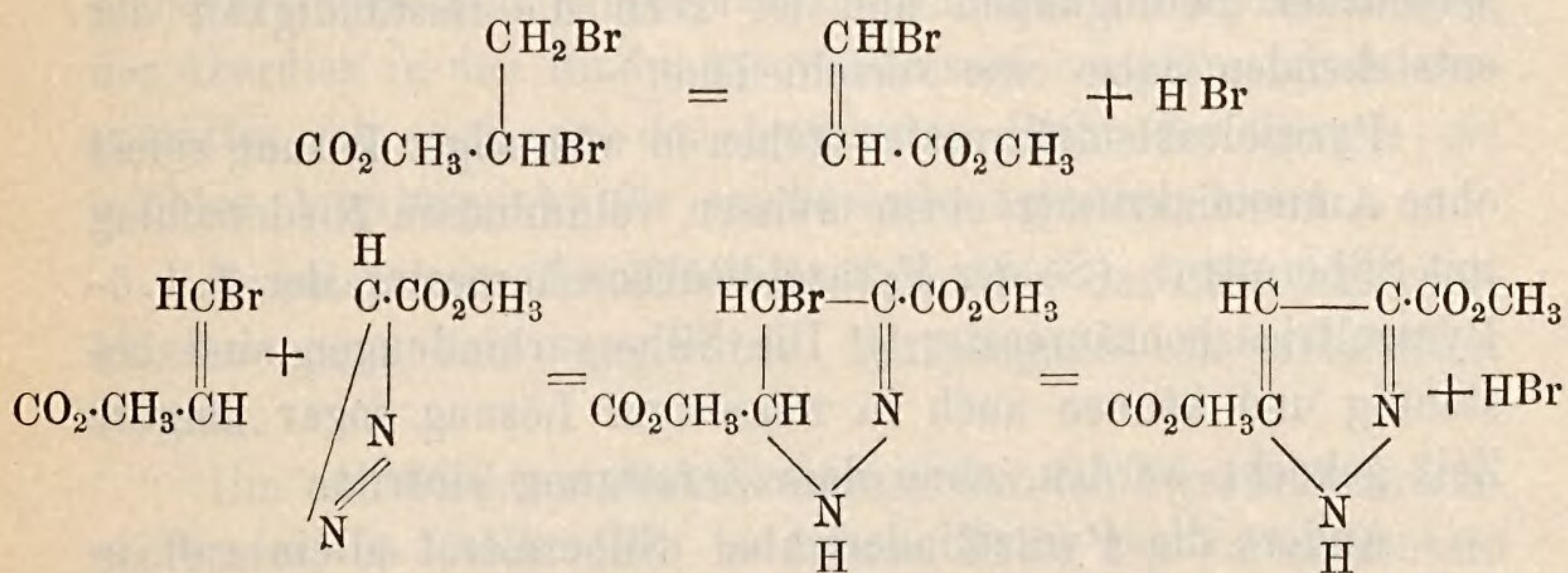
Beim Erwärmen von Brommaläinäther mit Diazoessigester hatte Buchner ¹⁾ die Bildung eines Pyrazoltricarbonsäureesters konstatiert. Als Nebenprodukt war dabei Bromessigester entstanden; es hatte sich also während der Reaktion Bromwasserstoff abgespalten, der sich mit weiterem Diazoessigester sofort zu Bromessigester und freiem Stickstoff umsetzt. Der Verlauf der Reaktion erklärt sich daher folgendermassen:



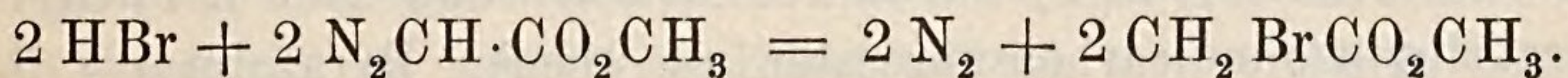
Es erschien hiernach nun auch möglich, dass gesättigte Halogenfettsäureester mit Diazoessigester Pyrazol- resp. Pyrazolinderivate geben würden, da ja das Halogen in denselben

1) Habil.-Schrift 1891, S. 55, 56.

ziemlich locker sitzt und durch manche Mittel als Halogenwasserstoff abgespalten wird. Der Versuch wurde zunächst mit dem $\alpha.\beta$ Bibrompropionsäuremethylester angestellt. Derselbe musste, um mit der Diazoverbindung reagieren zu können, ein Molekül Bromwasserstoff abgeben. Alsdann konnte in analoger Weise wie beim Brommaläinäther mit dem nun vorliegenden Bromacrylsäureester die Reaktion vor sich gehen, zunächst ein unbeständiges Brompyrazolinderivat und daraus unter Verlust eines zweiten Moleküls Bromwasserstoff ein Pyrazoldicarbonsäureester entstehen:



Es würden also zwei Moleküle Bromwasserstoff abgespalten, die sofort auf überschüssigen Diazoessigester zersetzend einwirken unter Bildung von Bromessigester und freiem Stickstoff:



Der wirkliche Verlauf der Reaktion ist dieser Annahme entsprechend, allerdings mit nur mässiger Ausbeute.

Ganz analog vollzieht sich die Umsetzung der Diazoverbindung mit Bibrombernsteinsäureester, die von Fritsch¹⁾ studiert ist. Auch hier entsteht unter Bildung von Bromessigester ein Pyrazolderivat, in diesem Falle ein Tricarbonsäureester.

1) Privatmitteilung.

Das mit Bibrompropionsäureester erhaltene Additionsprodukt entspricht in allen seinen Eigenschaften völlig den übrigen Pyrazolderivaten, so namentlich auch in der Beständigkeit gegen Permanganat und im Verhalten gegen Silbernitrat. Auf letzteren Punkt möchte ich hier etwas näher eingehen.

Die Imidogruppe zeigt, wie bekannt, in den Pyrazol- und Pyrazolincarbonsäureestern wie in den Pyrazolderivaten überhaupt schwach sauren Charakter und ist ihr Wasserstoff durch Silber ersetzbar. Doch erfolgt in den beiden Reihen von Verbindungen die Einwirkung des Silbernitrats unter verschiedenen Bedingungen und ist auch die Beständigkeit der entstehenden Salze eine verschiedene.

Pyrazolcarbonsäureester geben in wässriger Lösung sofort ohne Ammoniakzusatz einen weissen voluminösen Niederschlag mit Silbernitrat. (So der Pyrazoldicarbonsäureester, der 3.4.5-Pyrazoltricarbonsäureester.¹⁾ Die Silberverbindungen sind beständig und können auch in wässriger Lösung sogar längere Zeit gekocht werden, ohne dass Zersetzung eintritt.

Anders die Pyrazolinderivate. Silbernitrat allein ruft in deren Lösung höchstens eine schwache Gelbfärbung hervor; erst auf Ammoniakzusatz fällt ein gelblicher flockiger Niederschlag aus, der sich im geringsten Ueberschuss von Ammoniak, wie auch vielfach von Silbernitrat, wieder löst. Die Verbindung ist beobachtet beim Pyrazolin 3.5 dicarbonsäureester²⁾, Phenylacetylpyrazolindicarbonsäureester (s. oben), Pyrazolin 3.4.5-tricarbonester³⁾, 3 Phenyl 4.5 pyrazolindicarbonester⁴⁾, Pyrazolindicarbonsäureester (synthetisch aus β -Jodpropionsäureester) (siehe unten). Beim Erwärmen dieser Silberverbindungen in Wasser tritt nach wenigen Sekunden Bräunung, bei stärkerem Erhitzen völlige Zersetzung unter Spiegelbildung ein.

1) Buchner, Habil.-Schrift 1891, S. 26.

2) Buchner, Habil.-Schrift 1891, S. 40.

3) Witter, Dissert. 1891, S. 19. Buchner, l. c. S. 49.

4) Buchner, l. c. S. 70.

Dies verschiedene Verhalten der beiden Klassen von Verbindungen beruht wahrscheinlich darauf, dass das Imidwasserstoffatom im Pyrazolring weit saurer Natur ist als im Pyrazolinring, und daher im letzteren Falle die frei werdende Salpetersäure durch Ammoniak gebunden werden muss, ehe das Salz sich bilden kann.

Die Beständigkeit der Pyrazolsalze beim Kochen hat ihren Grund ferner darin, dass der Pyrazolring als höchste Oxydationsstufe keine aboxydierbaren Wasserstoffatome mehr enthält, daher dem oxydierenden Einfluss des Silberoxyds einen grossen Widerstand entgegensetzt, während im Pyrazolinring, der überdies in den Bindungsverhältnissen unsymmetrisch ausgestattet ist, sich an der hydrierten Seite des Ringes ein leichter Angriffspunkt für oxydierende Agentien bietet.

Es entspricht dies differente Verhalten der beiden Körperklassen ganz dem gegenüber Permanganat in alkalischer Lösung.

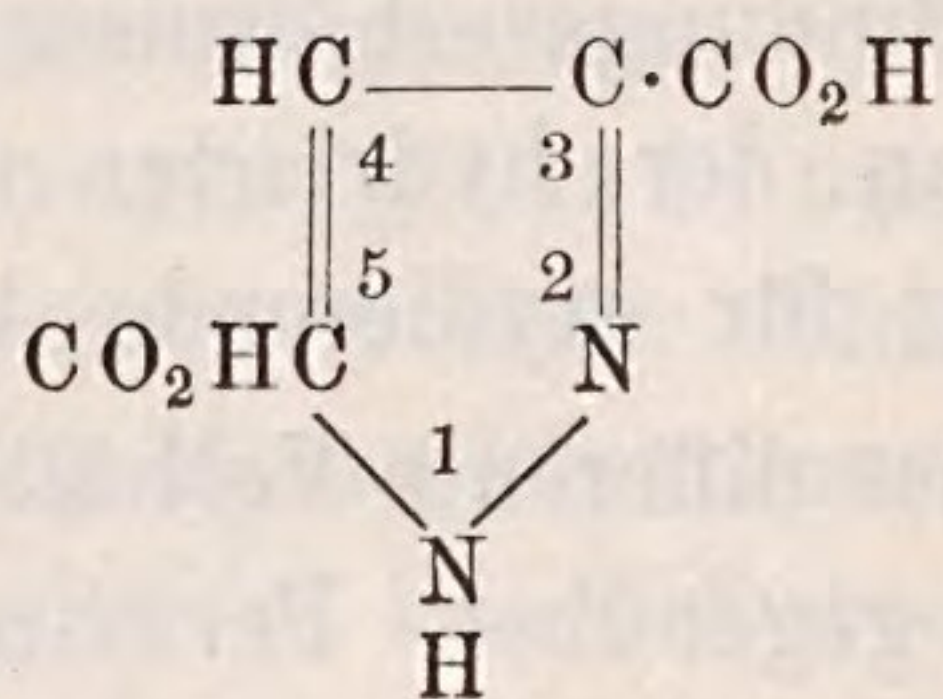
Um nun wieder zurückzukommen auf den Pyrazoldicarbonsäureester, so wurde auch in diesem Falle das Vorhandensein des Pyrazolringes nachgewiesen durch Gewinnung des freien Pyrazols aus dem Silbersalz der zugehörigen Säure. Letztere wird glatt durch Verseifung des Esters erhalten und zeichnet sich durch ihre grosse Beständigkeit aus. Der Schmelzpunkt liegt erst über 280° und bleibt sie bis dahin fast unverändert, im Gegensatz zu den Pyrazolinsäuren, die sich vielfach schon bei ziemlich niedriger Temperatur zersetzen. Die Pyrazolin-3.5 dicarbonsäure, sowie die -3.4.5 tricarbonsäure¹⁾ erleiden schon bei gelindem Erwärmen Zersetzung.

Die Imidogruppe hat in der Pyrazoldicarbonsäure infolge des acidifizierenden Einflusses der beiden Carboxyle ihre basische Natur vollständig verloren, indem es nicht möglich war, zu einem salzsauren Salz zu gelangen. Sowohl Auflösen in con-

1) Buchner, Habil.-Schrift 1891, S. 42, 56.

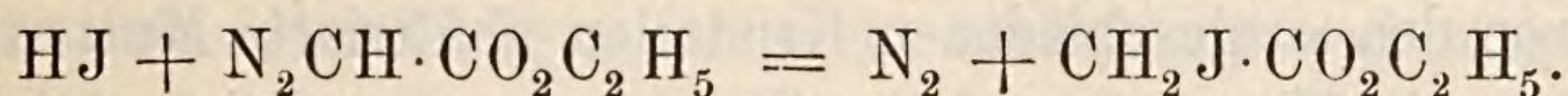
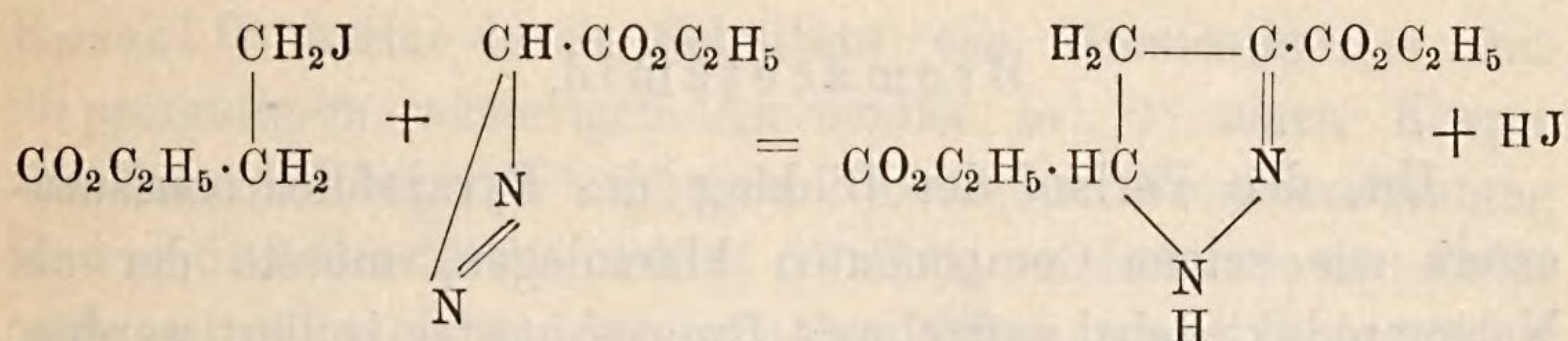
centrierter Salzsäure, wie Stehenlassen mit ätherischer Salzsäure lieferte die unveränderte Säure zurück.

Versuche, durch Bildung eines Anhydrids Aufschluss über die Stellung der Carboxyle zu erhalten, misslangen, da der Körper absolut keine Neigung zur Wasserabspaltung zeigte. Mit Resorcin geschmolzen giebt die Säure zwar einen schön fluoreszierenden Körper, doch dürfte bei der hohen zum Eintritt der Reaktion erforderlichen Temperatur von 250° wenig Gewicht darauf zu legen sein, vielmehr bei der Resistenz gegen wasserentziehende Mittel der Säure die Stellung 3.5 der Carboxyle zukommen:



Anschliessend an diese Untersuchungen wurde endlich auch noch das Verhalten der Monohalogenfettsäureester (speziell wegen seiner verhältnismässig leichten Jodwasserstoffabgabe, des β -Jodpropionsäureesters) gegenüber Diazoessigester einer Prüfung unterworfen. War man von $\alpha.\beta$ Bibrompropionsäureester zu einem Pyrazolderivat gelangt, musste ein Monohalogenfettsäureester, der nur ein Molekül Halogenwasserstoff abzugeben vermag, einen Pyrazolinabkömmling liefern, sich also dann wie Acrylsäureester verhalten. Als Nebenprodukt war natürlich auch hier Halogenessigester, im vorliegenden Falle Jodessigester, zu erwarten. Der Erfolg bestätigte die Voraussetzung.

Als man ein Molekül Jodpropionsäureester auf zwei Moleküle Diazoessigester in Anwendung brachte unter geeigneten Bedingungen, wurde das erwartete Reaktionsprodukt, ein Pyrazolindicarbonsäureester, erhalten und dürfte die Reaktion sich in folgender Weise vollziehen:



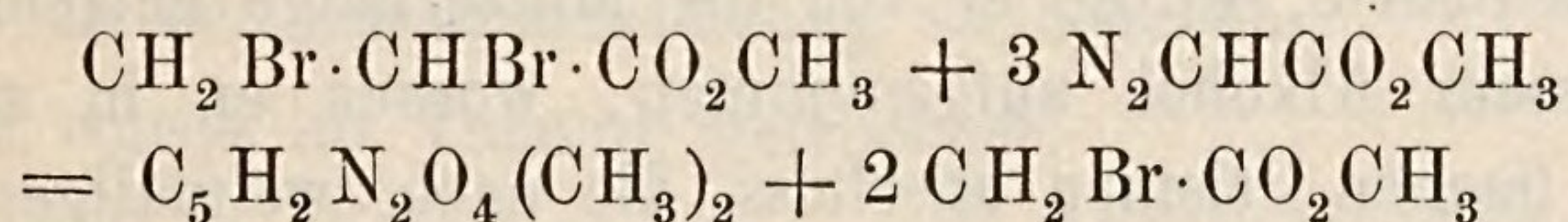
Der Verlauf konnte auch geschlossen werden aus der Gasmenge, die sich während des Versuches entwickelte und nahezu der theoretischen entsprach, wie aus dem Auftreten des Jodessigesters, der sich durch seinen intensiven Geruch unzweifelhaft zu erkennen giebt.

b. Experimentelles.

1) $\alpha.\beta$ Bibrompropionsäuremethylester und Diazoessigester.

(Pyrazol 3.5 Dicarbonsäuremethylester.)

Gemäss der Reaktionsgleichung:



wurden drei Moleküle Diazoessigmethylester auf ein Molekül Bibrompropionsäuremethylester in Reaktion gebracht.

In der Kälte findet keine Einwirkung statt. Am besten wird das Gemisch im Oelbad am Rückflusskühler zwei Tage lang auf 80°, dann noch einen Tag auf 90° erwärmt. Unter lebhafter Gasentwicklung geht die Reaktion vor sich. Die Reaktionsmasse erfüllt beim Erkalten das Kölbchen als ein Brei von Kristallen und zeigt ferner den erst aromatischen, dann intensiv stechenden und zu Thränen reizenden Geruch des Bromessigesters.

Bromacetamid.

Um den Verlauf der Bildung des Pyrazoldicarbonsäureesters aus seinen Componenten klarzulegen, musste der als Nebenprodukt dabei auftretende Bromessigester isoliert werden. Die von den ausgeschiedenen Kristallen abfiltrierte Mutterlauge wurde mit Wasserdampf destilliert, das wässrige Destillat ausgeäthert und der Aetherrückstand fraktioniert. Da jedoch bei einer mit dem so erhaltenen Produkt ausgeführten Brombestimmung bedeutend zu viel Brom gefunden wurde (54.74% Br statt berechnet 52.29% für $C_3H_5O_2Br$), schien es angezeigt, durch Ueberführung des Esters in Bromacetamid einen kristallisierenden und daher leichter zu reinigenden Körper zu gewinnen.

Der Bromessigester wurde, ohne vorher fraktioniert zu sein, mit dem doppelten Volumen 10prozentiger wässriger Ammoniaklösung in einer Kältemischung von -10 bis -15° anhaltend geschüttelt. Nach ca. 20 Minuten war der Ester gelöst und allmählich schied sich ein weisser sich nach und nach zusammenballender Körper aus. Als derselbe sich nicht mehr vermehrte, wurde er von der Mutterlauge getrennt und mit heissem Alkohol aufgenommen, woraus er in schönen weissen, flachen Prismen anschoss, die nach zweimaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 91° zeigten. Eine damit ausgeführte Brombestimmung ergab, dass das gesuchte Bromacetamid vorlag.

0.1936 gr Substanz, vacuumtrocken, gaben 0.2635 Ag Br.

Berechnet für C_2H_4NOBr

Br = 57.97%

Gefunden

57.90%.

Der von mir gewonnene Körper zeigte nun aber namentlich bezüglich des Schmelzpunktes von den über Bromacetamid vorhandenen Litteraturangaben bedeutende Abweichungen.

Kessel¹⁾ hatte durch Schütteln von Bromessigester mit 20 prozentigem wässerigen Ammoniak bei 0° einen Körper erhalten, der bei 165° schmolz. Bei einer Brombestimmung fand er 59.5% statt berechnet 57.97%, so dass, wie der Autor auch selbst angiebt, der Substanz Bromammon beigemischt sein musste. Im übrigen stimmen Löslichkeit und sonstiges Verhalten beider überein.

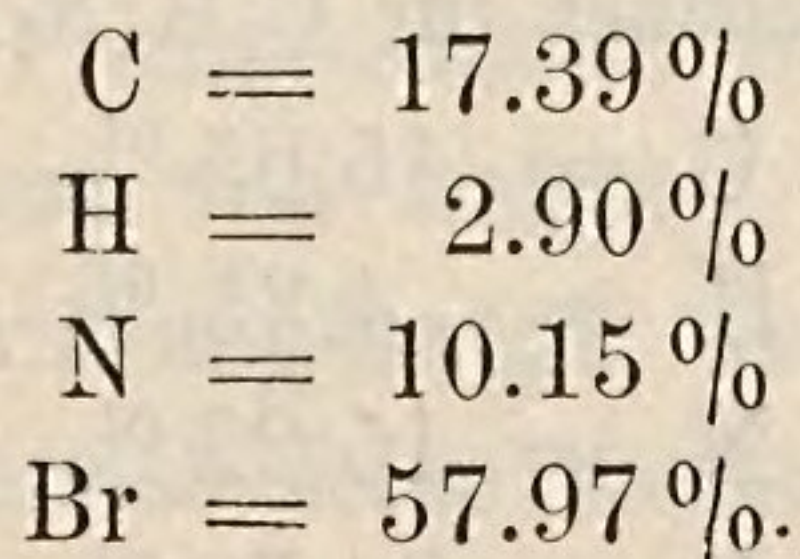
Um nun die Richtigkeit der von mir gewonnenen Resultate mit einem auf anderem Wege dargestellten Produkt zu prüfen, wurden 25 gr Monobromessigsäure (bezogen von Kahlbaum) durch Kochen mit Schwefelsäure und Methylalkohol esterifiziert. Die Ausbeute betrug 24 gr rohen Bromessigester, der in Geruch und Aussehen genau dem auf synthetischem Wege erhaltenen glich. Derselbe wurde ohne weitere Reinigung in der gleichen oben angegebenen Weise auf Bromacetamid verarbeitet, und resultierte bei völlig gleichem Verlaufe ein identisches Produkt in denselben flachen Prismen vom Schmelzpunkt 91°.

Mit diesem zweimal aus Alkohol umkristallisierten Produkt wurde eine vollständige Analyse ausgeführt, um jeden Zweifel an der Zusammensetzung zu beheben.

Es wurde im Vacuum getrocknet.

- I. 0.1536 gr Substanz gaben nach Carius 0.2096 Ag Br.
- II. 0.1607 gr Substanz gaben 0.1033 CO₂ und 0.0461 H₂O.
- III. 0.1111 gr Substanz gaben 9.9 ccm feuchten Stickstoff bei 7° und 713.48 mm B.

Berechnet für C₂H₄BrNO

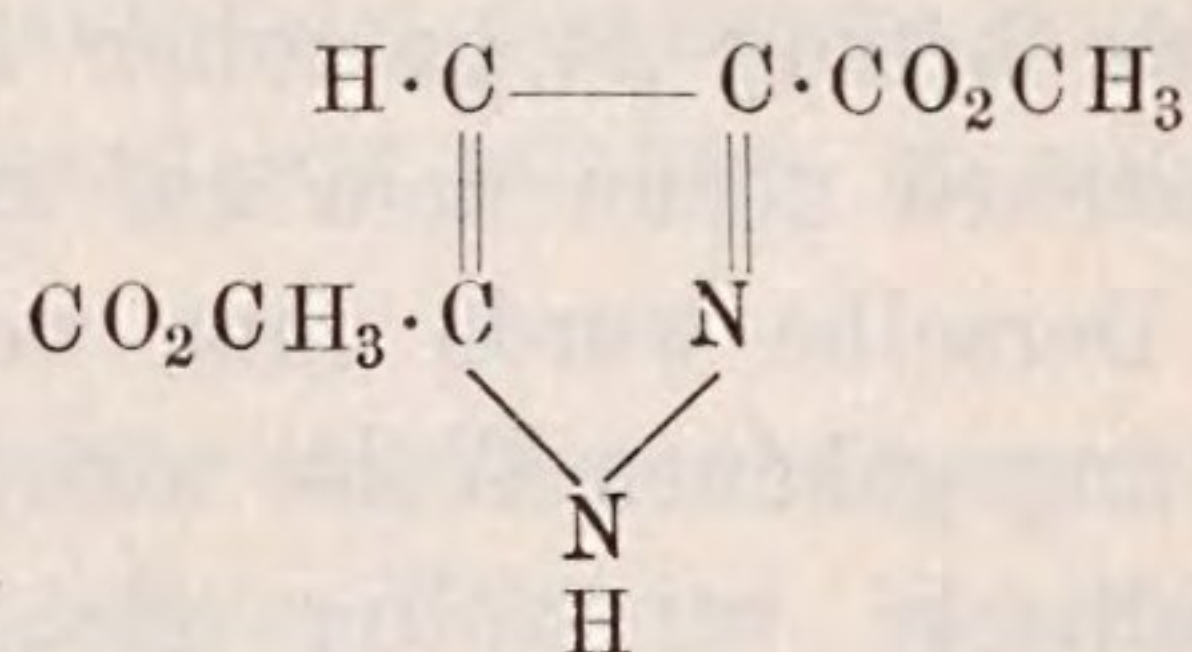


1) Ber. XI, 2116.

Gefunden	I.	II.	III.
C =	—	17.53 %	—
H =	—	3.18 %	—
N =	—	—	10.14 %
Br =	58.03 %	—	—

Hiernach dürfte das von mir erhaltene Produkt in beiden Fällen das reine Bromacetamid darstellen und die Abweichungen in den Angaben von Kessel auf eine Verunreinigung durch Bromammon zu schieben sein.

Pyrazol 3.5 Dicarbonsäuremethylester.



Die nach dem Erkalten des Einwirkungsproduktes von Bibrompropionsäureester und Diazoessigester abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, aus siedendem Aether, in dem sie ziemlich löslich sind, umkristallisiert und in glänzenden Blättchen erhalten, die bei 151.5° schmelzen. Die Analysen des im Vacuum getrockneten Produktes stimmen auf Pyrazol-dicarbonsäuremethylester.

- I. 0.1651 gr Substanz gaben 23.2 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 714.9 mm B.
- II. 0.1740 gr Substanz gaben 0.2932 CO₂ und 0.0739 H₂O.
- III. 0.2324 gr Substanz gaben 0.3868 CO₂ und 0.0956 H₂O.

Berechnet für C₇H₈N₂O₄

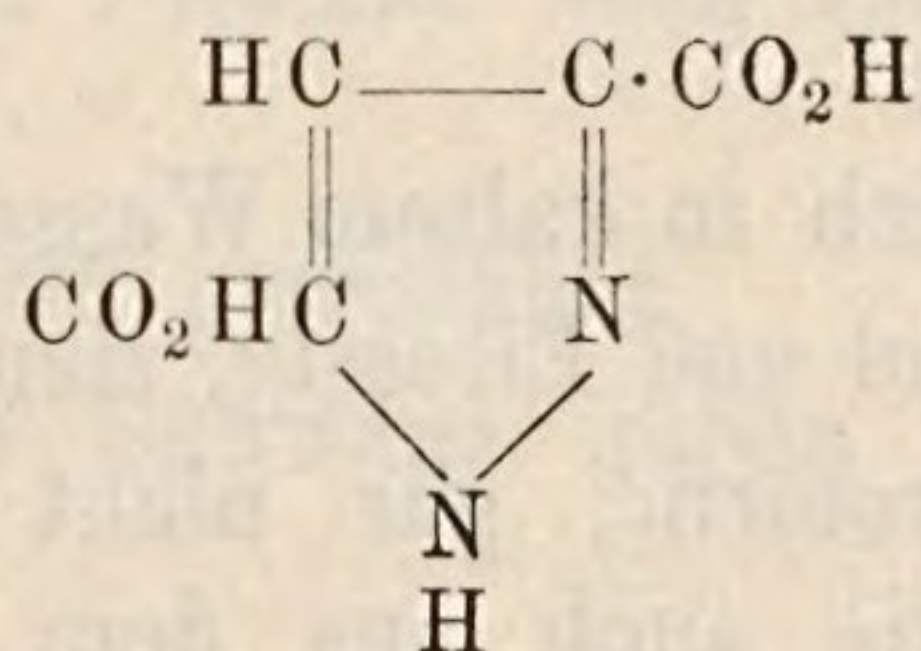
C =	45.65 %
H =	4.35 %
N =	15.22 %
O =	34.78 %
	100.00 %

Gefunden	I.	II.	III.
C =	—	45.95 %	45.39 %
H =	—	4.72 %	4.57 %
N =	15.32 %	—	—

Die Ausbeuten an dem Ester sind mittelmässig. Auf je 12 gr angewandten Diazoessigester wurden durchschnittlich 3.2 gr reines Additionsprodukt erhalten, was etwa 44% der Theorie entspricht.

Der Ester ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, ebenso leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig, ziemlich in Aether, schwer in Ligroin. Beim Kochen mit Natronlauge liefert er die zugehörige Dicarbonsäure. Permanganat in alkalischer Lösung wird nicht entfärbt. Mit Silbernitrat erhält man sofort einen weissen voluminösen Niederschlag, ohne Ammoniakzusatz, der auch bei längerem Kochen beständig ist.

Pyrazol 3.5 Dicarbonsäure.



Zur Verseifung werden 4 gr des Esters mit 14 gr Natronlauge (1:4) und 42 gr Wasser zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis alles gelöst ist. (Es muss ziemlich viel Wasser genommen werden, um die Abscheidung eines schwer löslichen Natronsalzes zu verhindern.) Nach dem Erkalten wird mit Schwefelsäure (1:1) angesäuert, worauf alsbald die ganze Masse zu einem Magma von weissen Kristallnadeln erstarrt. Dieselben werden scharf abgesaugt, aus heissem Wasser umkristallisiert und bilden so feine weisse Nadeln, die erst bei 287—290° unter Zersetzung schmelzen. Dieselben enthalten ein Molekül Kristallwasser, das erst bei 120° entweicht.

I. wurde im Vacuum, II. bei 120° getrocknet.

I. 0.1878 gr Substanz gaben 28.6 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 712.5 mm B.

II. 0.5984 gr Substanz verloren bei 120° 0.0634 H₂O.

Berechnet für C₅H₄N₂O₄ + H₂O

	Gefunden	
	I.	II.
N = 16.09 %	N = 16.31 %	
H ₂ O = 10.35 %	H ₂ O = —	10.59 %

III. und IV. wurden bei 120° getrocknet.

III. 0.1226 gr Substanz gaben 20 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 724.1 mm B.

IV. 0.2079 gr Substanz gaben 0.2918 CO₂ und 0.0546 H₂O.

Berechnet für C₅H₄N₂O₄

	Gefunden	
	III.	IV.
C = 38.46 %	C = —	38.28 %
H = 2.57 %	H = —	2.92 %
N = 17.95 %	N = 18.10 %	—
O = 41.02 %		
100.00 %		

Die Säure löst sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, leicht in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Aether, sehr schwer in Chloroform, gar nicht in Ligroin. Sie ist äusserst beständig, wie auch aus dem hohen Schmelzpunkt hervorgeht. Beim Erhitzen für sich liefert sie ein weisses Sublimat, das wahrscheinlich eine Monocarbonsäure vorstellt.

Salze.

Uebersaures Natriumsalz. [C₅H₃N₂O₄Na + C₅H₄N₂O₄].

Versetzt man einen Gewichtsteil Säure in wässriger Lösung mit Soda neutralisiert mit einer Lösung der gleichen Gewichtsmenge Säure, so kristallisiert anstatt des zu erwartenden einfachsauren ein übersaures Salz aus. Dasselbe enthält 11 Moleküle Kristallwasser, wie durch folgende Analyse bestätigt wird:

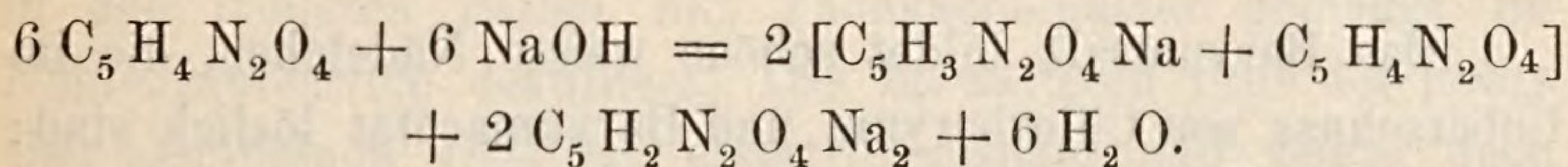
I. 0.1139 gr lufttrockene Substanz verliert bei 150° getrocknet 0.0428 H₂O und giebt 0.0154 Na₂SO₄ = 0.00498 Na.

Berechnet für	Gefunden
[C ₅ H ₃ N ₂ O ₄ Na + C ₅ H ₄ N ₂ O ₄] + 11 H ₂ O	I.
H ₂ O = 37.22 %	H ₂ O = 37.58 %
Na = 4.32 %	Na = 4.37 %

II. 0.0957 gr wasserfreie Substanz giebt 0.0201 Na₂SO₄ = 0.00651 Na.

Berechnet für	Gefunden
[C ₅ H ₃ N ₂ O ₄ Na + C ₅ H ₄ N ₂ O ₄]	II.
Na = 6.89 %	Na = 6.80 %.

In Lösung bleibt das neutrale Salz, wie es der Gleichung entspricht:



Dies wurde durch folgende Analyse wahrscheinlich gemacht; doch ist dem Produkt noch etwas saueres Salz beigemischt:

Es wurde bei 150° getrocknet.

0.1445 gr wasserfreie Substanz gaben 0.0898 Na₂SO₄ = 0.02908 Na.

Berechnet für C ₅ H ₂ N ₂ O ₄ Na ₂	Gefunden
Na = 23 %	Na = 20.12 %
C ₅ H ₃ N ₂ O ₄ Na	
Na = 12.92 %	

Kalksalz. Die neutrale Ammonsalzlösung giebt mit Chlorcalcium ein Kalksalz in kleinen glänzenden Kristallen, die 5 Moleküle Kristallwasser enthalten, die sie erst bei 200° abgeben; in der Wärme leicht in Wasser löslich.

I. 0.2057 gr Substanz bei 200° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet verlieren 0.0649 H₂O.

II. 0.1328 gr wasserhaltige Substanz gaben beim Glühen
 $0.0262 \text{ CaO} = 0.0187 \text{ Ca}$.

III. 0.2996 gr wasserhaltige Substanz gaben beim Glühen
 $0.0597 \text{ CaO} = 0.0426 \text{ Ca}$.

Berechnet für		Gefunden		
$\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Ca} + 5 \text{H}_2\text{O}$	I.	II.	III.	
$\text{H}_2\text{O} = 31.69\%$	$\text{H}_2\text{O} = 31.55\%$	—	—	
$\text{Ca} = 14.08\%$	$\text{Ca} =$ —	14.09%	14.22%	

IV. 0.1408 gr Substanz bei 200° getrocknet gaben 0.0408 gr
 $\text{CaO} = 0.0291 \text{ Ca}$.

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Ca}$	Gefunden
$\text{Ca} = 20.62\%$	$\text{Ca} = 20.67\%$

Das Baryumsalz bildet schöne weisse Nadelchen, die im Ueberschuss von Chlorbaryum und Baryumacetat löslich sind; fallen beim Erwärmen wieder aus.

Kupfersalz hellblauer feiner Niederschlag.

Zinksalz weiss kristallinisch, in der Kälte schwer löslich.

Bleisalz weiss fein kristallinisch, schwer löslich.

Das Silbersalz ist weiss gallertartig, in Wasser auch beim Kochen nicht, in Ammoniak leicht löslich. Analysen von Produkten verschiedener Darstellung gaben stets zu wenig Silber, so dass saures Salz beigemengt sein musste. Das neutrale Salz wurde auf folgende Weise erhalten: Die neutrale Ammonsalzlösung wurde mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und mit Silbernitrat ausgefüllt. Der gallertartige Niederschlag wurde viermal in heissem Wasser suspendiert, damit digeriert, abgesaugt, auf Thonteller im Vacuum und schliesslich bei 120° getrocknet. So war das Salz auch ziemlich beständig und bräunte sich beim Liegen nur wenig.

I. 0.2063 gr Substanz gaben beim Glühen 0.1219 gr Ag .

II. 0.2267 gr Substanz gaben beim Glühen 0.1333 gr Ag .

Berechnet für $C_5H_2N_2O_4Ag_2$

Gefunden

Ag = 58.38%

I.

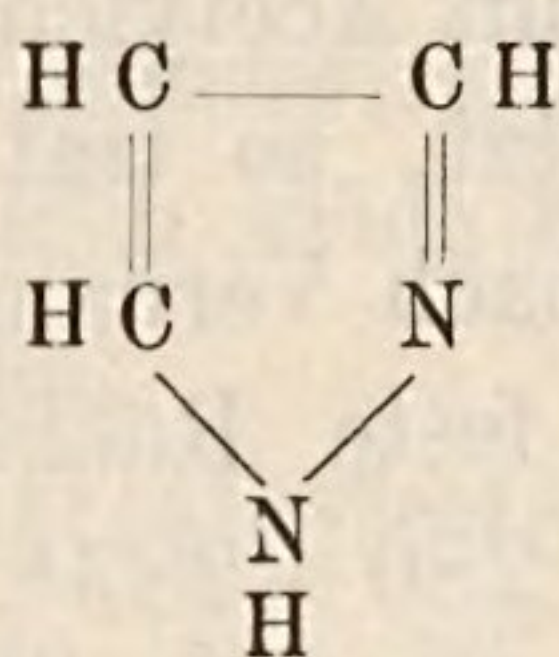
59.09%

II.

58.80%.

Destillation des Silbersalzes.

(Pyrazol.)



3 gr des bei 120° getrockneten Silbersalzes wurden wie in den früheren Fällen mit Thonkaspulver gemengt im Kohlensäurestrom destilliert. Das im kälteren Teile des Rohrs sich sammelnde Destillat erstarrte alsbald und zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin ($90-100^\circ$) die charakteristischen Nadeln sowie den Schmelzpunkt $69-70^\circ$ des Pyrazols.

Ausserdem bestätigte eine Stickstoffbestimmung die Zusammensetzung.

Es wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0.0472 gr Substanz gaben 17.2 ccm feuchten Stickstoff bei 8.5° und 716.46 mm B.

Berechnet für $C_3H_4N_2$

Gefunden

N = 41.18%

41.37%

Zur weiteren Identifizierung wurde noch das Pikrat vom Schmelzpunkt $159-160^\circ$ und die Quecksilberchloridverbindung dargestellt.

Fluorescëinbildung.

Bei halbstündigem Erhitzen der Säure mit der doppelten Menge Resorcin auf 250° wird eine Schmelze erhalten, die

in wässriger Lösung mit Ammoniak intensiv grüne Fluoreszenz bei dunkelgelber Farbe der Lösung zeigt.

Der nach dieser schönen Reaktion naheliegende Gedanke der Möglichkeit einer Anhydridbildung bestätigte sich keineswegs.

Versuche zur Anhydridbildung.

1) Wurde die Säure mit Acetylchlorid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, so trat erst nach $2\frac{1}{2}$ Stunden völlige Lösung ein. Der nach Verdampfen des überschüssigen Acetylchlorids bleibende feste Rückstand war unveränderte Säure vom Schmelzpunkt $280-283^{\circ}$.

2) Einschliessen der Säure mit Essigsäureanhydrid im Rohr und zweistündiges Erhitzen auf 200° führte grossenteils Verkohlung herbei.

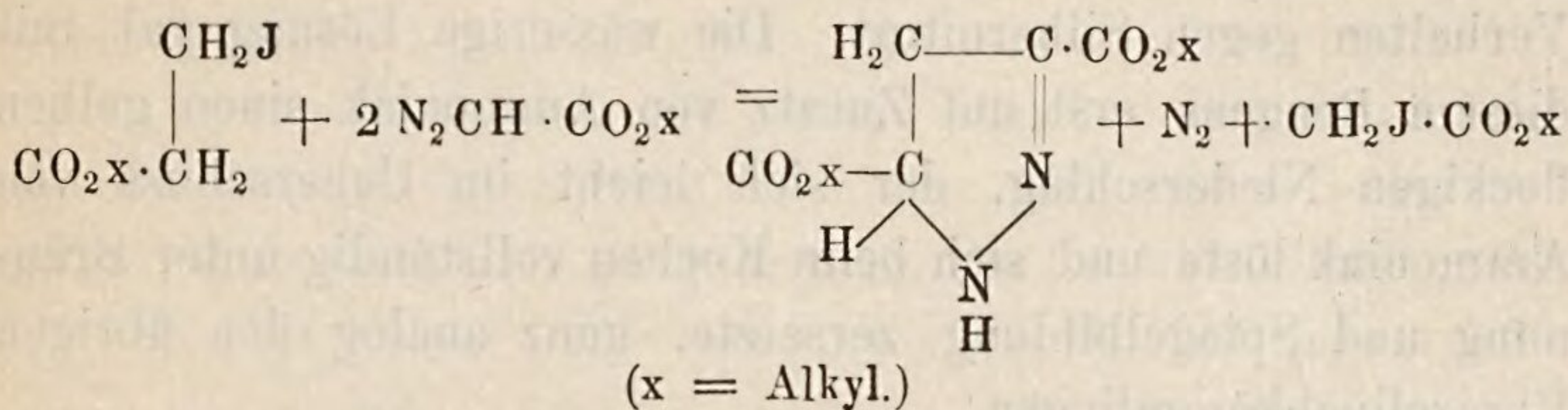
3) Versuche, mittels des Säurechlorids und des Natriumsalzes der Säure zum Ziele zu gelangen, scheiterten gleichfalls. Phosphorpentachlorid wirkt nur äusserst schwer auf die Säure ein. Aus dem Reaktionsprodukt konnte nur unveränderte Säure isoliert werden, wie sich aus dem Schmelzpunkt 287° ersehen liess.

2) β -Jodpropionsäureester und Diazoessigester.

(Pyrazolindicarbonsäureester.)

Zur Reaktion wurde der β -Jodpropionsäuremethyl- wie -äthylester angewandt. Beide wurden erhalten durch Kochen von β -Jodpropionsäure mit Schwefelsäure und dem entsprechenden Alkohol, bilden ölige Flüssigkeiten von eigenartigem, aromatischen Geruch und sind durch etwas Jod schwach gefärbt. Sie wurden nicht fraktioniert, da dabei leicht Zersetzung eintritt.

Vorläufige Versuche mit Methyl- resp. Äthylester und dem entsprechenden Diazoessigester, beide Komponenten in der, der Gleichung:



entsprechenden Menge angewandt, zeigten zwar den Eintritt der Reaktion aus der Gasentwicklung und dem Jodessigestergeruch; doch schieden sich keine Kristalle ab. Erst folgender Versuch führte zum Ziel:

5 gr Jodpropionsäureäthylester wurden mit 5 gr Diazoessigäthylester $2\frac{1}{2}$ Tage lang auf $100\text{--}110^\circ$ im Oelbad erwärmt. Es wurden 570 ccm Gas aufgefangen statt 586 ccm, die sich nach obiger Gleichung berechnen. Zunächst trat auch hier keine Kristallisation ein. Nach achtwöchentlichem Stehen begann sich eine dünne Kristallschicht abzusetzen von feinen weissen Nadelchen, die sich langsam vermehrten, so dass sie nach einigen Tagen von der Mutterlauge, die noch immer den intensiven Jodessigestergeruch zeigte, getrennt werden konnten.

Aus Wasser umkristallisiert schmolzen sie scharf bei 99° . Der Körper gab qualitativ starke Stickstoffreaktion, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich, ebenso in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht. Aus beiden Solventien scheidet er sich in prächtigen glasglänzenden Nadeln ab.

Eine Stickstoffbestimmung der aus Wasser umkristallisierten und im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0.1527 gr Substanz gaben 18.3 ccm feuchten Stickstoff bei 9° und 717.8 mm B.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$

N = 13.09 %

Gefunden

N = 13.60 %

Es war also, wie erwartet, ein Pyrazolindicarbonsäureäthylester entstanden. Dies fand eine Bestätigung in dem

Verhalten gegen Silbernitrat. Die wässrige Lösung gab mit diesem Reagens erst auf Zusatz von Ammoniak einen gelben flockigen Niederschlag, der sich leicht im Ueberschuss von Ammoniak löste und sich beim Kochen vollständig unter Bräunung und Spiegelbildung zersetzte, ganz analog den übrigen Pyrazolinabkömmlingen.

Ob der Ester sich von derselben 3.5 Pyrazolindicarbonsäure ableitet wie das Additionsprodukt von Acrylsäureester und Diazoessigester, oder ob in diesem Falle ein isomerer Körper zu Grunde liegt, ist nicht entschieden.

Papendieck, August

Beiträge zur Kenntnis der Trimethylen-, Pyrazolin- und Pyrazolderivate

München 1892

Diss.chem. 20-18

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11586712-9